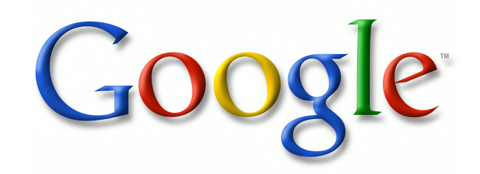
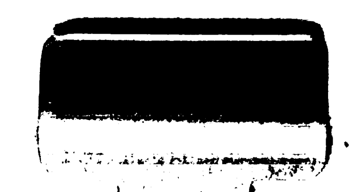




LEHRBUCH DER TECHNISCHEN GASANALYSE

VON
DR. CLEMENS WINKLER



Harry Earl Miller

LEHRBUCH

DER

TECHNISCHEN GASANALYSE.

KURZGEFASSTE ANLEITUNG

ZUR

HANDHABUNG GASANALYTISCHER METHODEN

VON BEWÄHRTER BRAUCHBARKEIT.

AUF GRUND EIGENER ERFAHRUNG BEARBEITET

VON

DR. CLEMENS WINKLER,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. SÄCHS. BERGAKADEMIE ZU FREIBERG,
KÖNIGL. SÄCHS. GEHEIMER RATH.

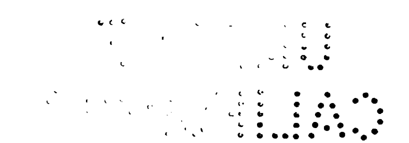
MIT VIELEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

DRITTE AUFLAGE.

LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1901.



Vorwort zur ersten Auflage.

Den Gasen, als den unsichtbaren Produkten industriellen Schaffens, ist nur zu lange die Berücksichtigung versagt geblieben, auf welche sie, gleich dem greifbaren Stoffe, Anwartschaft haben. Seit wenigen Jahren erst ist in dieser Hinsicht ein Umschwung zum Besseren eingetreten, und zwar datirt dieser von dem Zeitpunkte ab, wo die Untersuchung von Gasgemengen sich zu einem selbstständigen Zweige der analytischen Chemie zu entwickeln begann. Freilich bleibt noch immer viel zu wünschen übrig, aber man hat doch wenigstens angefangen, den Weg zu betreten, der verfolgt werden muss, wenn unser Zeitalter nicht später einmal der Vorwurf einer seiner Intelligenz unwürdigen Stoffverwüstung treffen soll. Heutzutage ist jedes grössere Fabriketablissement mehr oder minder mit gasanalytischen Untersuchungsapparaten ausgerüstet; den sprechendsten Beweis aber für die Ausbreitung der technischen Gasanalyse bildet die von Jahr zu Jahr steigende Nachfrage nach jungen, mit ihrer Handhabung vertrauten Chemikern, sowie ihre neuerliche Erhebung zum Lehrgegenstand bei mehreren technischen Hochschulen.

Bei solcher Sachlage muss die Herausgabe eines Lehrbuchs der technischen Gasanalyse als ein gerechtfertigtes Unternehmen erscheinen, ja ich trage mich mit der Hoffnung, dass sich dieselbe in mehr wie einer Hinsicht als fruchtbringend erweisen wird. Im Gegensatz zu der früher von mir herausgegebenen und vor nunmehr fünf Jahren vollendeten „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase“, welche den Gegenstand in ungleich umfassenderer Weise und mit besonderer Bezugnahme auf den technischen Grossbetrieb behandelt, ist das vorliegende Buch bestimmt, in knappen Zügen den Lehrgang vorzuzeichnen, mit dessen Hilfe es möglich wird, sich in kurzer Zeit die besten und bewährtesten gasanalytischen Methoden

anzueignen, ein Lehrgang, den ich bei den praktischen Uebungen im Laboratorium der hiesigen Königlichen Bergakademie seit einer Reihe von Jahren mit dem befriedigendsten Erfolge in Anwendung bringe.

Die bislang angewendeten Methoden zur Bestimmung brennbarer Gase auf dem Wege der Verpuffung oder der Verbrennung durch elektrisch-glühende Drähte habe ich als unzweckmässig, ja selbst als unzuverlässig erkennen müssen. Bei Anwendung wässeriger Sperrflüssigkeiten haben Verpuffungen immer etwas Missliches, abgesehen davon, dass die Nothwendigkeit eines Sauerstoff- oder Knallgaszusatzes dieselben nicht praktisch genug erscheinen lässt, und Gleiches gilt von der Anwendung eines zur Erzeugung hoher Hitzgrade ausreichenden, elektrischen Stromes. Uebrigens wird man, was die Anforderung an Zeitersparniss anlangt, nie über eine gewisse Grenze hinausgehen können, wenn das Resultat auch wirklich richtig ausfallen soll, und ganz besonders gilt dies von der Bestimmung des schwer verbrennlichen Methans.

Bei der gedrängten Fassung des Buches mussten Autoren- und Quellenangaben unterbleiben. Die Auswahl der Methoden erfolgte nach dem Grundsatze, nur Selbsterprobtes zu bringen. Willkommen dürfte ein am Schlusse des Buches angefügtes Verzeichniss bewährter Bezugsquellen für Apparate zu Zwecken der technischen Gasanalyse und eine den Anhang bildende Reihe von Tabellen sein, deren letzte, eine höchst zweckmässige Reductionstafel, ich der Güte des Herrn Professor Dr. Leo Liebermann in Budapest zu danken habe.

Freiberg, am 24. September 1884.

Clemens Winkler.

Vorwort zur dritten Auflage.

Seit dem letzten Erscheinen des vorliegenden Lehrbuches sind zehn Jahre verflossen, ein Zeitraum, in welchem sich, so wie allenthalben, auch auf dem Gebiete der technischen Gasanalyse mancher Fortschritt vollzogen hat. Derselbe äussert sich jedoch weniger im Zuwachs an grundlegenden Neuerungen, als in der Verallgemeinerung und dem Weiterausbau des Vorhandenen, wobei nicht einmal gesagt werden kann, dass die in Vorschlag gekommenen Aenderungen an Apparaten und Methoden durchweg Verbesserungen gleichzuachten sind.

Es galt deshalb bei der Bearbeitung des Buches in der hier vorliegenden dritten Auflage, vor allem dessen ursprünglichen Zweck, als Lehrbuch zu dienen, im Auge zu behalten, und demgemäss haben unter Wahrung der bisherigen Kürze und unter entsprechender Sichtung des zugewachsenen Materials dabei nur Neuerungen von wirklich praktischer Brauchbarkeit Berücksichtigung gefunden.

Die Wahl der geeignetsten Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte bildet leider noch immer eine offene Frage. Solange diese nicht entschieden ist, muss ich überzeugungsgemäss auf dem bisher von mir vertretenen Standpunkte verharren, und so habe ich denn den im vorliegenden Buche enthaltenen Rechnungen die Atomgewichte $H = 1,00$ und $O = 15,88$ zu Grunde gelegt. Sachlich ist dies ohne jeden Belang, denn der Genauigkeitsgrad technischer Gasuntersuchungen ist nicht derart, dass bei letzteren die Wahl der Atomgewichte eine ausschlaggebende Rolle spielen könnte; es wird sogar in weitaus den meisten Fällen genügen, sich dafür der abgerundeten Werthe zu bedienen. Wohl aber ist die Beibehaltung der Wasserstoffeinheit gerade für die Darlegung der Volumen- und Gewichtsverhältnisse, nach denen sich die chemische Umsetzung gasförmiger Substanzen vollzieht, von höchstem Werthe, weil sie

deren Verständniss unbestreitbar ausserordentlich erleichtert. Hierdurch vor allem rechtfertigt sich im vorliegenden Falle meine Entscheidung für die sogenannten didaktischen Atomgewichte der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft. Die angebliche Behaftung derselben mit unbequemen Decimalen ist gänzlich belanglos und wird ihre Endschaft bald genug erreicht haben, denn bekanntlich pflegen sich die chemischen Grundwerthe mit jeder Neubestimmung etwas zu verändern und selbst das von Morley ermittelte oder vielmehr aus dessen Untersuchungsergebnissen abgeleitete Verhältniss: $O : H = 16 : 1,0076$ dürfte nicht für alle Zeit Geltung behalten. Keinesfalls aber lässt sich der Abrundung des Atomgewichtes $H = 1,0076$ auf $H = 1,01$, wie sie bei der Aufstellung der von genannter Commission wohl etwas verfrüht als „international" bezeichneten Atomgewichtstabelle stattgefunden hat, das Wort reden. Denn abgesehen davon, dass es unbenommen sein würde, aus ihr umgekehrt die Erhöhung des „festgelegten" Atomgewichtes des Sauerstoffs $O = 16$ auf $O = 16,0381$ abzuleiten, läuft solche willkürliche Abrundung der mühevoll errungenen Wahrheit zuwider, ist also unwissenschaftlich und deshalb grundsätzlich zu verwerfen.

Freiberg, am 15. September 1901.

Clemens Winkler.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung. Allgemeines 1

Erster Abschnitt.

Die Wegnahme der Gasproben 5
1. Saugrohre 5
2. Saugvorrichtungen 12
3. Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefässe für Gasproben . 22

Zweiter Abschnitt.

Das Messen der Gase 26
Allgemeines. Correctionen 26
1. Directe gasvolumetrische Bestimmung 33
A. Messung in Gasbüretten (Nitrometer, Ureometer, Gasvolumeter) 33
B. Messung in Gasuhren 45
2. Titrimetrische Bestimmung 51
A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens 52
B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes 53
3. Gewichtsbestimmung 54
A. Gewichtsanalytische Bestimmung 54
B. Bestimmung des specifischen Gewichtes 55
a) Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases durch Messung seiner Ausströmungsgeschwindigkeit 55
b) Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases durch directe Wägung desselben unter Anwendung der Gaswage. — Densimetrische Methode der Gasanalyse . . . 58
4. Einrichtung und Ausstattung des Arbeitslokals . . 62

Dritter Abschnitt.

Apparate und Methoden zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen 65
I. Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen . . . 65
II. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Absorption 73
1. Directe gasvolumetrische Bestimmung 73
A. Absorptionsmittel für Gase 73
a) Absorptionsmittel für Kohlensäure 73
b) Absorptionsmittel für schwere Kohlenwasserstoffe . . . 74

Seite
1. Rauchende Schwefelsäure 74
2. Bromwasser 76
c) Absorptionsmittel für Sauerstoff 77
1. Phosphor 78
2. Pyrogallussäure in alkalischer Lösung 81
3. Kupfer (Kupferoxydul-Ammoniak) 83
d) Absorptionsmittel für Kohlenoxyd 84
e) Absorptionsmittel für Stickstoff 87
B. Bestimmung von Gasen unter Anwendung von Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung 87
a) Cl. Winkler's Gasbürette 88
1. Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-, Kalkofen-, Saturationsgasen etc. 90
2. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft 91
3. Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels sowie hochhaltiger natürlicher Kohlensäurequellen auf ihren Gehalt an nichtabsorbirbarem Gase 91
4. Untersuchung von flüssigem Chlor und hochgradigem Chlorgas; Bestimmung der Kohlensäure im elektrolytisch dargestellten Chlorgase 93
b) M. Honigmann's Gasbürette 94
Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas, in Kalkofen-, Saturationsgasen etc. . 95
c) H. Bunte's Gasbürette 95
1. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-, Kalkofen-, Generatorgasen etc. 99
2. Bestimmung des Sauerstoffes in der atmosphärischen Luft 99
3. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in einem Verbrennungsgase 99
4. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Hochofen-, Generatorgasen etc. 99
C. Bestimmung von Gasen unter Anwendung von Apparaten mit gesonderter Mess- und Absorptionsvorrichtung 99
a) M. H. Orsat's Apparat 100
Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in künstlich hergestellten Gasmischungen oder in Hochofen-, Flammofen- und sonstigen Rauchgasen 104
b) Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in relativ kohlensäurearmen Gasgemengen 105
Bestimmung der Kohlensäure in künstlich dargestellten Gemischen von Luft und Kohlensäuregas, in den Wettern der Stein- und Braunkohlengruben, in Brunnen-, Keller-,

Seite

Grund-, Gräber-, Athmungsluft, in kohlensäurearmen Verbrennungsgasen u. s. w. 106

c) O. Lindemann's Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs 106

1. Bestimmung des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft (kohlensäurefreier und kohlensäurehaltiger), in Grund-, Gräber-, Athmungsluft, Luft aus den Weldon'schen Oxydirern, in Bessemer-, Bleikammergasen u. a. m. · 107

2. Ermittelung des Sauerstoff-, Stickstoff-Verhältnisses in nichtabsorbirbaren Gasresten 107

d) Walther Hempel's Apparate 107

1. Die Gasbürette 108

a) Die einfache Gasbürette 108

b) Die Gasbürette mit Wassermantel 108

c) Die abgeänderte Winkler'sche Gasbürette 110

2. Die Gaspipette 110

a) Die einfache Absorptionspipette 110

b) Die einfache Absorptionspipette für feste und flüssige Reagentien 112

c) Die zusammengesetzte Absorptionspipette 113

d) Die zusammengesetzte Absorptionspipette für feste und flüssige Reagentien 114

Anordnung und Handhabung der W. Hempel'schen Apparate 114

1. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-, Kalkofen-, Generatorgasen etc. 117

2. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft 117

3. Bestimmung von Ammoniak, Stickstofftrioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure 117

4. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in Rauchgasen, Kalkofengasen u. s. w. · 118

5. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Rauch-, Hochofen-, Generatorgasen u. s. w. 118

6. Bestimmung von Acetylen, Sauerstoff und nichtabsorbirbaren Bestandtheilen im Rohacetylen 118

7. Bestimmung von Kohlensäure, Aethylen (Propylen, Butylen), Benzol, Sauerstoff und Kohlenoxyd nebeneinander im Leuchtgase, Generatorgase u. s. w. 118

2. Titrimetrische Bestimmung 119

A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens 119

W. Hesse's Apparat 119

1. Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft, im Leuchtgase u. s. w. 122

Seite

2. Bestimmung von Chlorwasserstoff in den Gasen der Sulfatöfen, der Salzsäurecondensatoren, der Röstöfen für chlorirende Röstung u. a. m. 123
3. Bestimmung des Chlors in den Gasen der Chlorentwickler, der Deacon'schen Zersetzer, der Luft der Chlorkalkkammern u. s. w. 123
4. Bestimmung der schwefligen Säure in Röst- und Rauchgasen, in den Gasen der Ultramarin-, Glasfabriken u. a. m. 124
5. Bestimmung der Gesammtsäure in Röstgasen u. s. w. . 124

B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes 124

a) F. Reich's Apparat 124
1. Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen . . 126
2. Bestimmung der Gesammtsäure in Röstgasen 127
3. Bestimmung des Stickstofftrioxyds in den Gasen der Bleikammern, des Gay-Lussac-Thurmes u. a. m. . . . 129

b) Der minimetrische Apparat 130
1. Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w. 132
2. Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Luft der Salzsäurefabriken, den Austrittsgasen der Salzsäure-Condensatoren, den Canal- und Kamingasen der Sulfatöfen, den Gasen von der chlorirenden Röstung u. a. m. . . 133
3. Bestimmung der Gesammtsäure im Hüttenrauch, in Rauchgasen u. s. w. 133
4. Bestimmung der schwefligen Säure in dünnen Röstgasen, in Rauchgasen, im Hüttenrauch u. s. w. . . . 133

c) Apparat zur Bestimmung einzelner in minimaler Menge auftretender Bestandtheile 134
1. Bestimmung des Ammoniaks im rohen und gereinigten Leuchtgase, im Acetylen, in den Gasen der Kokereien, Ammoniaksodafabriken u. s. w. 139
2. Bestimmung des Cyans und Cyanwasserstoffs im Leuchtgase 140
3. Bestimmung des Stickstofftrioxyds in Bleikammergasen u. a. m. 141
4. Bestimmung des Stickoxyds in Bleikammergasen u. a. m. 142
5. Bestimmung des Chlors 143
6. Bestimmung des Chlorwasserstoffs in Gasen von der chlorirenden Röstung, in Rauchgasen, in den Canal- und Kamingasen der Sulfatöfen, den Austrittsgasen der Salzsäure-Condensatoren u. a. m. 143
7. Bestimmung der Gesammtsäure in säurearmen Gasen der Schwefelsäure-, Salzsäure-, Sulfitcellulose-, Ultra-

Seite

marin-, Glas-, Superphosphat-Fabriken, Röstanlagen, Hopfen-, Schwefeldörren, Ziegeleien u. a. m. 144

3. Gewichtsbestimmung 146

1. Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Acetylen im Leuchtgase 146

2. Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff im Rohacetylen 149

3. Nachweisung und annähernde Bestimmung sehr geringer Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure in hüttenrauchverdächtiger Waldluft 150

III. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Verbrennung 151

1. Allgemeines über die Verbrennung der Gase 151

2. Verbrennungsmethoden 154

A. Verbrennung durch Explosion 154

1. Bestimmung des Wasserstoffs bei Abwesenheit anderer Gase 160

2. Bestimmung des Wasserstoffs bei Gegenwart anderer Gase, aber Abwesenheit von Methan, z. B. im nichtcarburirten Wassergas 160

3. Bestimmung von Wasserstoff und Methan nebeneinander, z. B. im Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), Generatorgas, Kokereigas u. dergl. . . . 162

4. Bestimmung des Methans bei Abwesenheit von Wasserstoff, z. B. in schlagenden Wettern 164

B. Verbrennung unter Vermittelung von schwacherhitztem Palladium 164

1. Bestimmung des Wasserstoffs bei Abwesenheit anderer Gase 169

2. Bestimmung des Wasserstoffs bei Gegenwart anderer Gase, z. B. im Wassergas, Heizgas, Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), Generatorgas, Kokereigas u. a. m. 169

3. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft 171

4. Bestimmung des Kohlenoxyds in Rauchgasen, Hochofengasen, Brandwettern u. a. m. 171

C. Verbrennung unter Vermittelung von glühendem Platin . 172

a) J. Coquillion's Grisoumeter 173

Bestimmung des Methans in den schlagenden Wettern der Steinkohlenbergwerke 175

b) Cl. Winkler's Apparat zur Methanbestimmung . . . 175

Bestimmung des Methans im natürlichen Brenngas (Naturgas) der Erdöldistricte, im Bläsergas der Steinkohlengruben, im Sumpfgas, im Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), im Generatorgas u. a. m. 177

c) Cl. Winkler's Apparat zur Untersuchung methanhaltiger Grubenwetter 179

Bestimmung des Methans in den Wetterströmen der Steinkohlenbergwerke und in anderen relativ methanarmen, nicht entflammbaren Gasgemischen 183

Seite

d) H. Drehschmidt's Platincapillare 185

1. Bestimmung des Methans im natürlichen Brenngas (Naturgas) der Erdöldistricte, im Bläsergas der Steinkohlenbergwerke, im Sumpfgas, im Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), im Generatorgas u. a. m. 188

2. Bestimmung des Stickoxyduls durch Verbrennung mit Wasserstoff 190

3. Bestimmung des Stickoxyds durch Verbrennung mit Wasserstoff 191

D. Verbrennung unter Vermittelung von erhitztem Kupferoxyd 191

Bestimmung des Methans in den ausziehenden Wetterströmen (Ausziehströmen) der Steinkohlenbergwerke und in anderen methanarmen Grubenwettern oder sonstigen Gasgemischen; Bestimmung sämmtlicher flüchtiger, zu Kohlensäure verbrennbarer Kohlenstoffverbindungen, wie sie sich in Gestalt von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, Leuchtgas, brenzlichen Producten, Benzindampf, Schwefelkohlenstoffdampf, Kohlenoxydsulfid u. a. m. in untergeordneter Menge der Luft von Wohn- und Fabrikräumen, Heizungs-, Trocken-, Darr-, Extractionsanlagen u. dergl. beigesellen können . 197

Anhang.

1. Atomgewichte der Elemente 200
2. Litergewichte der Gase 201
3. Löslichkeit von Gasen im Wasser 202
4. Titerflüssigkeiten für die technische Gasanalyse 203
5. Volumenveränderung bei der Verbrennung von Gasen in Sauerstoff 204
6. Verbrennungswärme fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe 205
7. Tabelle zur Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand . . 207

Register 217

Einleitung.

Allgemeines.

Die chemische Untersuchung von Gasgemengen zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile erfolgt des allgemeinen physikalischen Verhaltens der Gase halber in der Regel nicht durch Wägung, sondern durch Messung. Die Gasanalyse ist eine volumetrische Analyse und wird deshalb auch Gasometrie, gasometrische oder gasvolumetrische Analyse genannt.

Dementsprechend pflegt man das Ergebniss einer Gasuntersuchung nicht in Gewichtsprocenten, sondern in Volumenprocenten auszudrücken. War ausnahmsweise der eine oder der andere Gasbestandtheil durch Wägung bestimmt worden, so berechnet man hinterher aus dem gefundenen Gewichte das demselben entsprechende Volumen. Das zwischen beiden Grössen obwaltende Verhältniss ergiebt sich aus dem Litergewichte des zur Bestimmung gelangten Gases.

Da das Volumen eines Gases durch Feuchtigkeitsgehalt, Druck und Temperatur wesentlich beeinflusst wird, so misst man es in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande und unter den jeweilig in der Atmosphäre herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen, jedoch unter gleichzeitiger Beobachtung des Barometer- und des Thermometerstandes. Das auf solche Weise ermittelte Volumen (uncorrigirtes Volumen) unterliegt hinterher der Reduction auf den Normalzustand, d. h. durch Rechnung ermittelt man aus ihm dasjenige Volumen, welches das Gas in völlig trockenem Zustande, beim Normal-Barometerstande von 760 mm und der Normal-Temperatur von 0^0 haben würde (corrigirtes oder reducirtes Volumen). Bei rasch verlaufenden oder keine besondere Genauigkeit erfordernden Messungen kann diese Correction unterbleiben.

Das analytische Verfahren, welches man bei der Untersuchung eines Gases einschlägt, besteht im Allgemeinen darin, dass man einen Gasbestandtheil nach dem anderen in eine Verbindung von anderem Aggregatzustand überführt. Die hierbei eintretende Volumenabnahme ergiebt dann direct oder indirect das Volumen des gesuchten Gasbestandtheils. Es lässt sich dies erreichen:

1. Durch directe Absorption. So werden z. B. Kohlensäure von Kalilauge, Sauerstoff von feuchtem Phosphor, Kohlenoxyd von Kupferchlorür aufgenommen, also in tropfbarflüssige Lösung übergeführt, was eine Verminderung des angewendeten Gasvolumens um ihren Betrag zur Folge hat.

2. Durch Verbrennung. Wasserstoff verbrennt mit Sauerstoff zu liquidem Wasser. Hierbei vereinigen sich je 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, beide Gase gelangen zum Verschwinden und es tritt eine Contraction im Betrage von 3 Vol. ein. Durch Multiplication der beobachteten Volumenverminderung mit $^2/_3$ erhält man mithin das Volumen des vorhanden gewesenen Wasserstoffs.

3. Durch Verbrennung und darauf folgende Absorption des Verbrennungsproductes. Manche Gase sind zwar nicht direct absorbirbar, gehen auch bei der Verbrennung nicht in durchweg sich freiwillig condensirende Verbindungen über, liefern aber absorbirbare Verbrennungsproducte. So verbrennt z. B. Methan zu flüssigem Wasser und gasförmiger, durch Kalilauge absorbirbarer Kohlensäure. 1 Vol. Methan und 2 Vol. Sauerstoff (zusammen 3 Vol.) liefern dabei als gasförmig auftretendes Product 1 Vol. Kohlensäure. Die stattfindende Contraction beträgt demnach $3 - 1 = 2$ Vol. Es erhellt hieraus, dass sich das Volumen des im Gase enthalten gewesenen Methans auf dreierlei Weise finden lässt:

a) durch Division der die Verbrennung begleitenden Contraction durch 2;

b) durch Absorption der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure, deren Volumen demjenigen des Methans gleich ist;

c) durch Division der sich nach erfolgter Verbrennung und Kohlensäureabsorption ergebenden Volumenverminderung durch 3.

Gasbestandtheile, welche ihren Gaszustand nicht aufgeben, sich also weder durch Absorption, noch durch Verbrennung, noch durch Verbrennung und Absorption entfernen lassen, werden direct in Gasgestalt gemessen, bilden also den bei Beendigung der gasanalytischen Operation verbleibenden Rest. Als solcher tritt jedoch nur ein Gas, der Stickstoff, auf.

Die technische Gasanalyse muss es sich in erster Linie zur Aufgabe machen, mit thunlichst einfachen Hilfsmitteln und möglichst geringem Zeitaufwand zu Resultaten zu gelangen, welche, ohne Anspruch auf höchste Genauigkeit zu erheben, dem practischen Bedürfniss genügen. Während wissenschaftliche Untersuchungen nicht an Zeit und Stunde gebunden sind, gilt es, wenn es sich um die Controle eines Betriebes handelt, schnell, womöglich sofort ein Bild von dessen jeweiligem Stande zu gewinnen, selbst wenn dieses Bild auch nur ein ohngefähres sein sollte. Untersuchungsresultate, welche erst nach Tagen oder Wochen in die Hände des Betriebsleiters gelangen, sind für denselben in den meisten Fällen fast werthlos, und käme ihnen auch die höchste Genauigkeit zu. Es ist dies wohl zu berücksichtigen, wenn es sich um die Ausarbeitung gasanalytischer Methoden handelt, und erfreulicherweise haben die Fortschritte der letzten Jahre gezeigt, wie, trotz Vereinfachung des Untersuchungsverfahrens, die Genauigkeit der gasanalytischen Ergebnisse stetig zugenommen hat.

Zum Messen der Gase dienen Messgefässe von geeigneter Construction, die nach dem metrischen System geaicht und getheilt sind und innerhalb deren dieselben zur Absperrung gebracht werden. Als Sperrflüssigkeit soll in der Regel nur reines Wasser verwendet werden. Quecksilber ist nach Möglichkeit, Salzlösungen, Glycerin und Oele, die nicht den mindesten Vortheil, wohl aber viele Unbequemlichkeiten mit sich bringen, sind gänzlich zu vermeiden. Hat man es mit Gasen zu thun, die reichlich vom Wasser aufgenommen werden, so bewirkt man ihre Absperrung und Messung entweder unter Vermeidung aller Sperrflüssigkeit nur zwischen Glashähnen, oder man entfernt und bestimmt den löslichen Gasbestandtheil zunächst durch Absorption unter Anwendung eines chemisch wirksamen Lösungsmittels von bekanntem Wirkungswerthe und unterwirft dann erst den nichtabsorbirbaren Gasrest der gasvolumetrischen Analyse. In solchem Falle erfolgt also die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestand-

theils auf titrimetrischem Wege. Zu Umgehung aufhältlicher Rechnungen empfiehlt es sich, den Wirkungswerth der Titerflüssigkeit in Beziehung zum Volumengewichte des absorbirbaren Gases zu bringen, derart, dass die Titerflüssigkeit dann als normal zu betrachten ist, wenn ein Volumen derselben gerade einem Volumen des corrigirt gedachten Gases entspricht.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Gasen endlich pflegt nicht selten dann einzutreten, wenn es sich darum handelt, den Gehalt eines Gasgemenges an in untergeordneter Menge darin vorhandenen Bestandtheilen festzustellen. Sie setzt voraus, dass das zu bestimmende Gas sich in eine wägbare Verbindung von constanter Zusammensetzung überführen lasse.

Die Bestimmung eines Gasvolumens kann demgemäss erfolgen:

a) durch directe Messung,
b) durch Titrirung,
c) durch Wägung.

Die Gasabsorption wird entweder innerhalb der Messapparate oder besser ausserhalb derselben in besonderen Absorptionsgefässen vorgenommen. Gasverbrennungen erfolgen zumeist ausserhalb der Messgefässe. Die Verbrennung auf dem Wege der Verpuffung, gleichviel ob mit oder ohne Zusatz von Knallgas, ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Während der gasanalytischen Operation hat man darauf zu achten, dass Druck und Temperaturverhältnisse keine wesentliche Aenderung erfahren, und namentlich sollen Arbeitsraum, Sperr- und Absorptionsflüssigkeiten gleiche Temperatur aufweisen, wie auch Luftzug, strahlende Wärme und andere das Volumen des Gases verändernde äussere Einflüsse selbstverständlich von den Untersuchungsapparaten ferngehalten werden müssen.

Erster Abschnitt.

Die Wegnahme der Gasproben.

Die Entnahme einer Gasprobe wird je nach Umständen in verschiedenartiger Weise stattfinden können, erfolgt aber in der Regel durch Absaugen des Gases unter Anwendung eines Aspirators. Bevor die Gasprobe zur Auffangung gelangt, ist für vollkommene Entfernung der Luft aus den Leitungsröhren und sonstigen Zwischenapparaten Sorge zu tragen, und diese lässt sich erreichen, indem man dem Leitungsrohr dicht vor seiner Ausmündung in das Sammelgefäss eine **T**-Abzweigung giebt, deren seitlicher Arm mit einer kleinen Saugpumpe aus Kautschuk in Verbindung steht. Mit Hilfe dieser Saugpumpe gelingt es leicht, die zwischen Entnahmestelle und Sammelgefäss befindliche Luft zu entfernen und die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, so dass mit dem Beginn der Probenahme einzig dieses in das Sammelgefäss überzutreten vermag. Steht das zu untersuchende Gas unter Druck, vermag es also freiwillig auszuströmen, so wird selbstverständlich die Anwendung einer Saugpumpe entbehrlich.

1. Saugrohre.

Um irgend einem Raum, z. B. einem Ofen, einem Canal, einem Schornstein u. s. f. eine Gasprobe zu entnehmen, führt man in denselben an geeigneter Stelle ein an beiden Seiten offenes Rohr, ein Saugrohr, ein und verbindet das nach aussen gekehrte Ende desselben durch einen Kautschukschlauch mit der Auffangevorrichtung. Dem Saugrohr mehrere Abzweigungen oder, wie in Fig. 1, einen Schlitz zu geben, in der Absicht, auf solche Weise mit grösserer Sicherheit eine Durchschnittsprobe zu erlangen, hat wenig Nutzen. Denn, wenn man auch dem leichteintretenden Verstopfen des Schlitzes durch Russ,

Flugstaub etc., durch Anbringung eines verschiebbaren Ausputzers vorbeugen kann, so liefert gedachte Vorrichtung doch schon um deshalb keine ganz zuverlässige Durchschnittsprobe, weil die Geschwindigkeit des einen Canal passirenden Gasstroms nicht allenthalben dieselbe ist und sich namentlich in der Nähe der Wandungen in Folge der eintretenden Reibung beträchtlich vermindert. Ausserdem aber erfolgt das Ansaugen des Gases an dem dem Aspirator zunächst liegenden Schlitzende mit grösserer Lebhaftigkeit als an dem weiter entfernten. Bis jetzt existirt kein Verfahren, einem in Bewegung befindlichen Gasstrom eine Probe zu entnehmen, von der man sagen könnte, dass sie den absolut richtigen Durchschnitt der ganzen Gasmasse darstelle, wohl aber kann man der Wahrheit sehr nahe kommen, wenn man von der Entnahmestelle einen starken Hauptstrom ab-



Fig. 1.

leitet und von diesem mit Hilfe eines eingeschalteten **T**-Rohres einen schwachen Nebenstrom abzweigt, welcher letztere dann die Durchschnittsprobe bildet.

Wenn, wie das unter Anderem bei Feuerungsanlagen, insbesondere bei periodisch beschickten der Fall ist, die Zusammensetzung des in der Entwickelung begriffenen Gases häufigem und raschem Wechsel unterliegt, so ist es am besten, auf die Erlangung einer Durchschnittsprobe zu verzichten und statt ihrer in angemessenen Zeitabständen eine grössere Anzahl von Gasproben wegzunehmen, von denen dann allerdings auch jede einzeln analysirt werden muss.

Am einfachsten und sichersten gestaltet sich die Probenahme bei in Vorrath aufgespeicherten Gasen, weil diese sich im Gasbehälter durch Diffusion von selbst zu mischen pflegen.

Die Wahl der Entnahmestelle für die Gasprobe kann in vielen Fällen von Wichtigkeit sein. Die Wirksamkeit einer

Absorptionsanlage für saure Gase zum Beispiel lässt sich nur dann mit Sicherheit feststellen, wenn die zur Untersuchung bestimmten Gasproben noch vor Eintritt des Gases in den Schornstein, welcher das Schlussglied der Anlage bildet, weggenommen werden, weil in diesem leicht Verdünnung des Gases durch Nebenluft eintreten kann.

Das Material, aus welchem das Saugrohr besteht, ist so zu wählen, dass es dem herrschenden Temperaturgrad widersteht und keine chemische Einwirkung auf das abzusaugende Gas äussert.

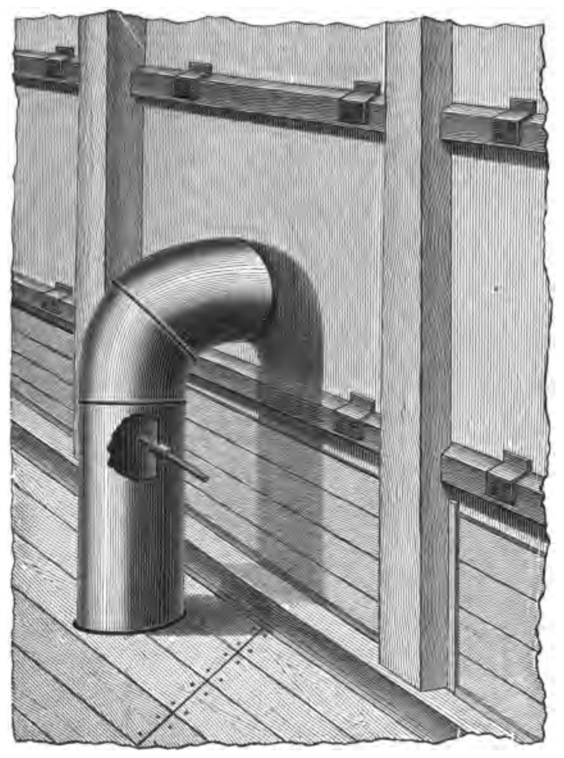


Fig. 2.

Wo es irgend möglich ist, wendet man Saugrohre aus Glas an, weil diese sich leicht herrichten, einsetzen und reinigen lassen und weil sie ferner keinen Angriff erleiden, sowie umgekehrt die Beschaffenheit des Gasgemisches nicht verändern. Gestattet es die Temperatur, so setzt man das Glasrohr einfach mit Hilfe eines durchbohrten Korkes oder Kautschukpfropfens ein, so z. B. bei der Entnahme von Röst- oder Bleikammer-

gasen (Fig. 2). In der Regel braucht in solchem Falle das Bleiblech einfach angebohrt zu werden, doch kann man zu besserer Haltbarkeit und dichterem Schlusse auch eine flaschenhalsartige Tubulatur auflöthen.

Das blosse Einbohren eines Loches genügt auch, wenn in dem Mauerwerke eines Schornsteins oder Abzugcanals eine Oeffnung zur Aufnahme des mit Kork versehenen Glasrohres geschafft werden soll. Besser aber und namentlich bei häufig wiederkehrender Wegnahme von Gasproben empfehlenswerth ist es, in die eingebohrte Oeffnung ein gekröpftes Porzellanrohr zu schieben, es mit Thon und Chamotte ein- für allemal darin festzukitten und dann erst in dessen Kropf das Glasrohr mit seinem Korke dicht einzusetzen (Fig. 3).

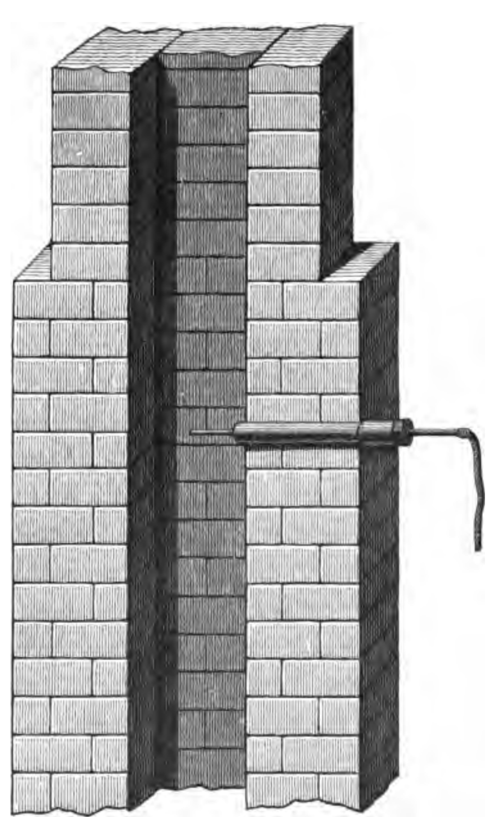


Fig. 3.

Saugrohre aus Porzellan wendet man an, wenn die Temperatur des Raumes, dem man die Gasprobe entnehmen will, so hoch ist, dass Glas erweichen würde. Man wählt dann das Porzellanrohr ziemlich lang, so dass es beträchtlich über die Aussenwand des Gemäuers hinausragt, und kann erforderlichenfalls den hervorragenden Theil mit engmaschigem Drahtgewebe füllen, wodurch zumeist eine hinlängliche Abkühlung des durchpassirenden Gases erreicht wird. Ist endlich das Gas mit Russ oder Flugstaub beladen, so giebt man dem herausragenden Rohrtheil eine Füllung von Amianth oder Glaswolle, welche die fort-

geführten festen Partikel zurückhält (Fig. 4). Porzellanrohre müssen gut vorgewärmt werden, wenn sie nicht springen sollen; unglasirte Thonrohre, die man zuweilen an ihrer Stelle verwendet, zeigen sich zwar minder empfindlich gegen Temperaturwechsel, sind aber nicht gasdicht und deshalb nicht empfehlenswerth.

Saugrohre aus Metall (Eisen, Messing, Kupfer, Silber, Platin) sind durch Unzerbrechlichkeit ausgezeichnet und lassen sich überall da anwenden, wo die Temperatur nicht so hoch steigt, dass Schmelzung des Metalls, Durchlässigkeit oder chemische Einwirkung desselben gegenüber dem Gase zu be-

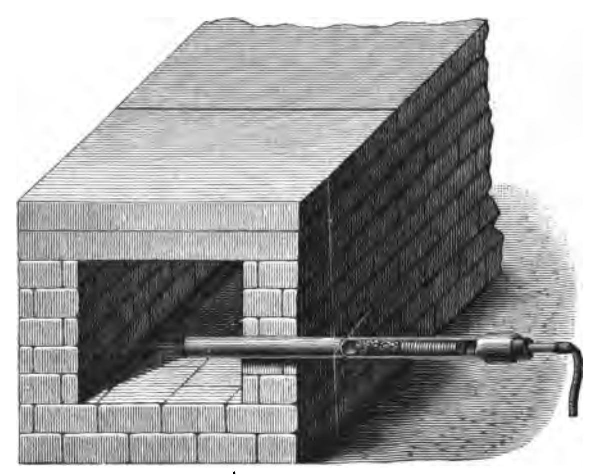


Fig. 4.

fürchten stehen. Unangenehm bemerkbar macht sich aber das grosse Wärmeleitungsvermögen metallener Rohre; Korke können darin Verkohlung erleiden, angesteckte Kautschukschläuche pflegen festzukleben, zu erweichen, ja zu schmelzen. Trotzdem ist man in vielen Fällen auf die Anwendung metallener Saugrohre angewiesen, und deshalb kann es zur Vermeidung der gedachten Uebelstände nöthig werden, dieselben mit Wasserkühlung zu versehen. Damit die Kühlung sich auf die gesammte Rohrlänge erstrecke, giebt man dem Rohre folgende Einrichtung:

Drei verschieden weite Röhren aus Kupferblech von 1 bis 2 mm Stärke sind in der durch Fig. 5 veranschaulichten Weise combinirt. Das innerste Rohr *a* ist 5 mm weit und bildet das

eigentliche Saugrohr; um dieses legt sich ein zweites 12 mm weites Rohr *b*, welches an einem Ende dicht verlöthet ist, während das nach *A* hin gelegene Ende offen bleibt. Dieses Rohr hat einen seitlichen, mit Hahn versehenen Rohransatz *d*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser zuzuführen. Den äusseren Mantel bildet das 20 mm weite Rohr *c*, welches am Ende *A* mit der Röhre *a*, an dem nach *B* hin gelegenen Ende dagegen mit dem Rohre *b* verlöthet ist. Auch *c* hat einen Röhrenansatz *e*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser, nachdem es sich auf seinem Wege durch die Röhren *b* und *c* erhitzt hat, wieder abzuführen. Die Länge des Rohres *AB* kann man verschieden wählen; in den meisten Fällen werden 0,6—0,7 m genügen. Zu- und Abfluss müssen so weit gewählt werden, dass ein

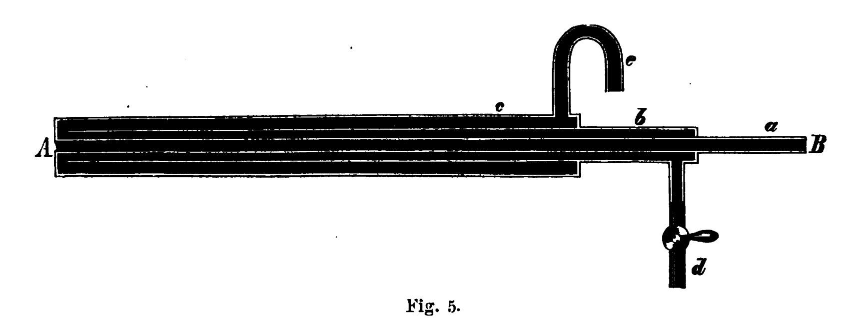


Fig. 5.

rascher Wasserdurchgang stattfinden und keinesfalls Dampfbildung eintreten kann.

Will man mit Hilfe dieser Röhrencombination ein Gasgemisch aus einem heissen Ofenraum absaugen, so bohrt man zunächst die Ofenwand an einer geeigneten Stelle an, so dass eine etwa 3 cm weite Oeffnung entsteht. Darauf setzt man das Hahnrohr *d* durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserleitung in Verbindung, öffnet den Hahn und schiebt, sobald bei *e* das Wasser auszufliessen beginnt, das Rohr durch die Oeffnung in den Ofenraum ein. Die Fuge lutirt man gleichzeitig mit einem nassen Gemisch von Chamotte und Thon. Nun kann man das Rohrende *a* mit dem Sammelgefäss für das Gas und dem Aspirator in Verbindung setzen, um die Gasprobe abzusaugen. Natürlich hat man für stetigen und reichlichen Wasserdurchfluss Sorge zu tragen und darf diesen erst unterbrechen, nachdem das Rohr wieder aus dem Ofen entfernt worden ist.

Eine ähnliche aber vereinfachte Röhrencombination hat H. Drehschmidt[1]) empfohlen (Fig. 6). Das 4—5 mm weite Saugrohr *a* ist mit dem beiderseitig geschlossenen Mantelrohre *b* umgeben, in welches durch das Zuflussrohr *c* kaltes Wasser eingeführt wird, welches in gleichem Maasse durch *d* abfliesst und so die Kühlung des Saugrohrs bewirkt. Sämmtliche Theile sind aus Kupfer gearbeitet und hart gelöthet.

Sehr heisse Gase sind immer langsam und unter gleichzeitiger sorglicher Abkühlung abzusaugen, weil ihre Bestandtheile sich im Zustande der Dissociation befinden können. Durch die Untersuchung derartiger, bei gewaltsamer Abkühlung theilweise dissociirt bleibender Gasgemenge würde man möglicherweise zu sehr irrigen Schlüssen verleitet werden und namentlich hätte man die dann leicht eintretende Coexistenz von Sauerstoff und Kohlenoxyd zu gewärtigen.

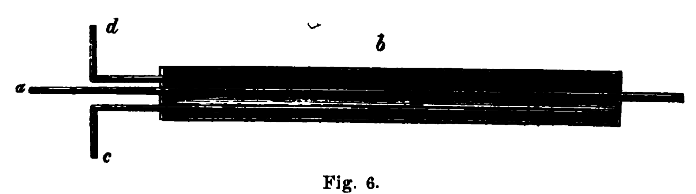


Fig. 6.

Die Abkühlung ist auch in anderer Weise, durch unmittelbare Berührung des Gases mit Wasser, herbeizuführen versucht worden. Das hierbei verwendete Kupferrohr (Fig. 7) hat 6—8 mm Weite und ist U-förmig gebogen. Der Theil *EC*, welcher in das heisse Gasgemisch eingeführt wird, trägt eine Anzahl enger Sägenschnitte O, O′, O″, O‴, welche zum Ansaugen des Gases dienen. *mn* ist eine Kupferscheibe, mittelst welcher die Röhre an der Aussenwand des durchbrochenen Ofengemäuers befestigt wird.

Um den Apparat in Gang zu setzen, öffnet man den Hahn *A* und lässt Wasser zutreten, welches durch die gebogene Röhre *ACB* hindurch und mit Hilfe eines Kautschukschlauches nach einem mit Wasser gefüllten Gasbehälter abfliesst, woselbst Wasser und mitgerissenes Gas sich separiren. Anfangs spritzt etwas Wasser durch die Sägenschnitte aus, doch bald verrichtet das Rohr *CDB* die Dienste eines Hebers, und wenn der Hahn *A*

---

[1]) H. Drehschmidt, J. Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., Bd. 1, S. 98.

richtig gestellt ist, so wird durch die Sägenschnitte Gas angesogen, welches sich nun im Gasbehälter sammelt.

Da bei dieser Art des Absaugens das Gas in innige Berührung mit einer grossen Wassermenge kommt, so kann es nicht ausbleiben, dass gewisse Gasbestandtheile, z. B. Kohlensäure, in beträchtlichem Maasse absorbirt werden. Deshalb kann diese Art der Probenahme nur beschränkte Anwendung finden, vermag aber z. B. in solchen Fällen gute Dienste zu leisten, wo es sich nur um die Feststellung des Mengenverhältnisses zwischen solchen Gasbestandtheilen handelt, welche, wie Sauerstoff und Stickstoff, nur geringe Löslichkeit in Wasser besitzen.

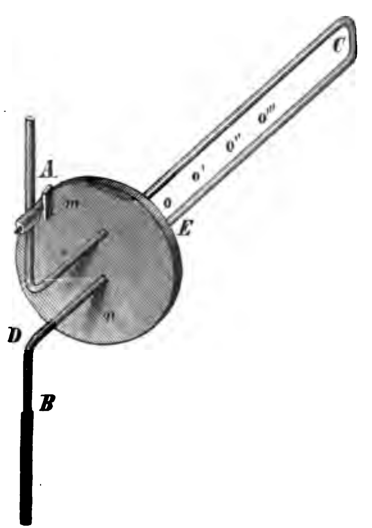


Fig. 7.

2. Saugvorrichtungen.

Während im letzterwähnten Falle das Ableitungsrohr gleichzeitig den Aspirator bildet, bedient man sich in der Regel bei der Entnahme von Gasproben einer gesonderten Saugvorrichtung. Als solche können u. A. die einfach construirten Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk dienen, wie man sie von verschiedener Grösse im Handel findet (Fig. 8). Dieselben bestehen aus einem starkwandigen Behälter A mit beiderseitigen cylindrischen Ansätzen, in welche gedrehte und durchbohrte Holzspunde eingesetzt sind, die innerlich Ventile einfachster Art (Lederplättchen mit Pappeverstärkung) tragen. An diese Spundverschlüsse sind Kautschukschläuche angesetzt, denen man zu besserer Unterscheidung verschiedene Länge zu geben pflegt; das kürzere, etwa 20 cm lange Schlauchstück a bildet das Saugrohr, das längere von 40 cm (b) das Blas- oder Druckrohr. Beim Zusammendrücken des Behälters A mit der Hand oder dem Fusse entleert sich sein Gasinhalt durch b, beim Aufheben des Druckes nimmt das elastische Gefäss die frühere Gestalt wieder an und füllt sich dabei durch a mit einem neuen Quantum Gas. Durch fortgesetzten Wechsel in diesen Manipulationen

lassen sich in Kürze bedeutende Mengen Gas ansaugen und weiterdrücken, in der Minute 12 bis 18 l, und die Ventile schliessen dicht genug, um einen Druck von mehreren Metern Wassersäule zu überwinden. Diese Vorrichtung ist höchst bequem, wenn es gilt, eine leere Flasche, eine Röhre oder irgendwelches Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase vollzupumpen. Man kann dann ganz ohne Sperrflüssigkeit arbeiten, muss aber

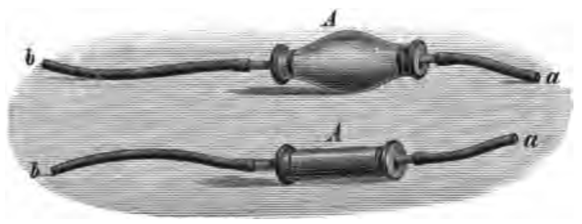


Fig. 8.

das fragliche Gas reichlich zur Verfügung haben, denn es lässt sich annehmen, dass die Verdrängung der vorhandenen Luft erst dann ihr Ende erreicht, wenn mindestens das Fünffache ihres Volumens an Gas das Gefäss passirt hat.

Wo gespannter Wasserdampf zur Verfügung steht, kann man sich zum continuirlichen oder doch lange fortgesetzten Absaugen von Gasen eines Dampfstrahl-Aspirators bedienen (Fig. 9). Ein ca. 3 cm weites starkwandiges Glasrohr, oder

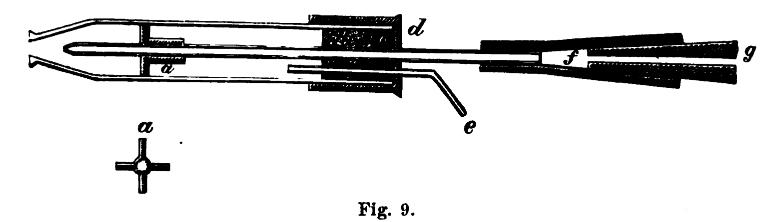


Fig. 9.

statt dessen auch ein Metallrohr von 20—25 cm Länge, ist vorn zu einer Oeffnung von 6 mm Weite verjüngt; in seiner Längsachse sitzt ein engeres Dampfzuleitungsrohr derart, dass dessen auf 2 mm lichte Weite verjüngte Spitze etwa 12 mm hinter die Oeffnung des äusseren Rohres zurücksteht. In der Nähe der Ausströmungsöffnung ist das Dampfrohr durch eine übergeschobene Tülle *a* aus Holz oder Metall centrirt, am anderen Ende sitzt es fest in dem Korke *b*, dessen zweite Durchbohrung das Rohr *e* trägt, durch welches die Ansaugung des zu aspi-

rirenden Gases erfolgt. Um diesem Korkverschluss grössere Dauerhaftigkeit zu geben, verkleidet man ihn mit einer Kittschicht *c* und bewirkt hierauf den Abschluss durch eine über das äussere Rohr geschobene Hülse aus Messingblech *d*. Der Anschluss des Aspirators an die Dampfleitung *g* muss durch ein Stück Gummischlauch mit Leinwandeinlage *f* erfolgen, weil gewöhnlicher Kautschukschlauch dem Dampfdruck nicht widersteht.

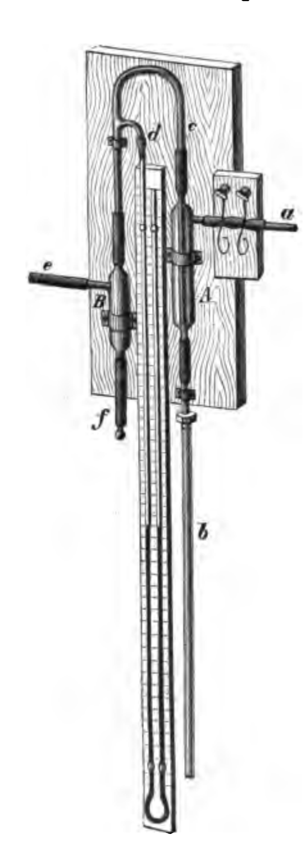


Fig. 10.

Ausser diesen „trockenen“ Aspiratoren existiren in grosser Anzahl solche mit Wasserabsperrung.

Nicht selten macht sich die continuirliche, lange andauernde Absaugung eines Gases nöthig, sei es, um dessen Volumen im Gaszähler zu messen, oder ihm eine verjüngte Probe zu entnehmen, oder einen in minimaler Menge vorhandenen Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen. In solchem Falle bedient man sich gewöhnlich jener Saugvorrichtungen, bei denen das Gas durch einen fliessenden Wasserstrahl mit fortgerissen wird und deren Wirksamkeit eine so bedeutende sein kann, dass sie im Stande ist, den Druck der Atmosphäre zu überwinden. Von diesen in grosser Zahl construirten Apparaten mögen nachstehend nur einige der bewährtesten Erwähnung finden.

Die Bunsen'sche Wasserluftpumpe (Fig. 10) besteht im Wesentlichen aus dem cylindrischen Glasgefässe *A*, in dessen obere Verjüngung ein engeres Glasrohr eingeschmolzen ist, welches einerseits mit dem Glasgefässe *B* communicirt, andererseits sich beinahe bis in die untere Verjüngung von *A* erstreckt, woselbst es in eine feine Oeffnung endet. An diese untere Verjüngung ist ein 8 mm weites, 10—12 m langes Bleirohr *b* vertical angesetzt, dessen unteres Ausgangsende man aufbiegt, so dass es einen Wasserverschluss zu bilden vermag. Der seitliche Rohr-

ansatz *a* steht mit einem Wasserbehälter oder der Wasserleitung in Verbindung; der Wasserzufluss, welcher nicht unter Druck zu erfolgen braucht, lässt sich durch einen starken Schraubenquetschhahn völlig absperren, durch einen zweiten ein- für allemal reguliren. Lässt man nun durch *a* Wasser einfliessen, so füllt sich das Bleirohr *b* mit einer das Gewicht der Atmosphäre balancirenden Wassersäule und der nachfliessende Wasserstrom reisst durch *c* Luft mit sich, um sie erst am unteren Austrittsende des Bleirohres wieder freizugeben. Bleibt *c* geöffnet, so findet ein fortgesetztes, starkes Ansaugen von Luft statt, so lange der Wasserzufluss nicht unterbrochen wird; schliesst man dagegen *c* oder einen damit communicirenden Raum ab, so erfolgt Luftleere, entsprechend der Toricelli'schen Leere des so gebildeten Wasserbarometers. Die Einschaltung des Gefässes *B* ist für den Zweck der Aspiration unwesentlich; es soll namentlich zur Condensation etwa mitgerissener Flüssigkeit dienen, die man zeitweilig durch *f* ablassen kann. Das Rohr *d* vermittelt die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer, welches das Fortschreiten der Evacuation angiebt; *e* ist die Fortsetzung des Saugrohres *c* und wird mit dem Raume verbunden, den man auspumpen, oder aus dem man eine Gasprobe absaugen will. Die Bunsen'sche Wasserluftpumpe erfordert keinen Wasserdruck, aber die erwähnte beträchtliche Fallhöhe, welche indessen, sofern es sich nicht um vollständige Evacuirung, sondern um blosse Gasabsaugung handelt, bis auf 1 m und darunter verkürzt werden kann. Das lange Bleirohr *b* kann dann ganz weggelassen und durch ein Stück Gummischlauch mit aufgebogenem Glasrohrende ersetzt werden.

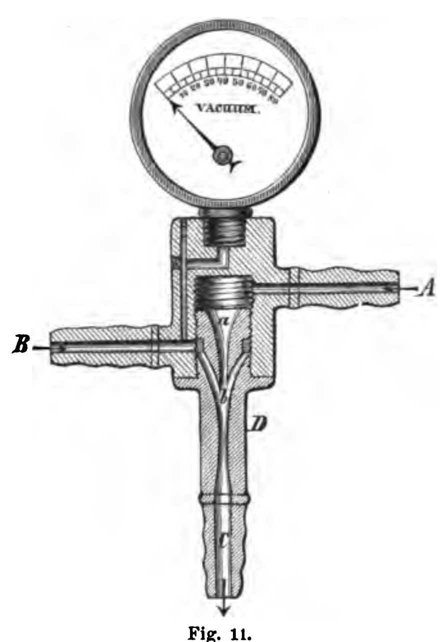


Fig. 11.

Die Wasserstrahlpumpen, wie sie von Arzberger und Zulkowsky, H. Fischer, Gebr. Körting, Th. Schorer u. A.



Fig. 12.

construirt worden sind, besitzen ausgezeichnetste Wirksamkeit und beanspruchen keine Fallhöhe für das daraus abfliessende Wasser, dagegen muss das Wasser unter einem Druck von 5 bis 10 m Wassersäule in dieselben eintreten. Die vielfach variirte Construction ist aus Fig. 11 ersichtlich. Das Wasser tritt bei *A* ein, strömt durch die 1 mm weite Düse *a*, reisst die durch *B* zutretende Luft mit sich fort, passirt die Enge bei *b* und fliesst durch *C* ab. Die drei Rohrmündungen *A*, *B* und *C* können durch Gummischläuche mit den entsprechenden Leitungen verbunden werden, der Hals *D* wird in ein Stativ eingeklemmt. Ein kleines aufgeschraubtes, mit *B* communicirendes Vacuummeter zeigt den Grad der eintretenden Druckverminderung an.

Einfacherer Art, aber von kaum geringerer Wirksamkeit sind die in verschiedener Gestaltung im Handel vorkommenden Wasserstrahlpumpen aus Glas, die sich durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit jeder Wasserleitung verbinden lassen, leicht transportabel sind und überdies den Vorzug der Billigkeit haben. Zu ihnen gehört der Finkener'sche Sauger (Fig. 12), bei welchem das Wasser unter dem Druck der Wasserleitung durch das zur Spitze ausgezogene Rohr *a* eintritt, sich dann in das obere glockenartig erweiterte, in der Mitte verengte und nach unten wieder erweiterte Rohr *c* ergiesst und dabei durch *b* Luft ansaugt, welche nun in schäumendem Gemenge mit dem abfliessenden Wasser durch *c* austritt. Um die Zerbrechlichkeit des Apparates zu vermindern, pflegt man den sich nach unten conisch erweiternden Theil des Abflussrohres mittelst Schlauchverbindung anzusetzen. Sehr zweckmässig ist auch die von H. Geissler herrührende, in Fig. 13 abgebildete Saugvorrichtung, welche ohne Weiteres verständlich ist.

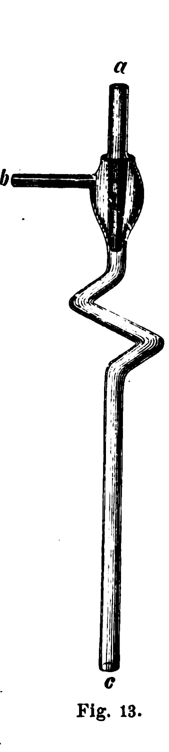


Fig. 13.

Eine andere Art von Vorrichtungen gestattet nicht allein die Absaugung, sondern auch die gleichzeitige Aufsammlung, unter Umständen sogar die Messung des Gases, oder doch diejenige des im Wasser nicht merklich löslichen Theiles desselben. Häufig ist es der Untersuchungsapparat selbst, z. B. die Gas-



Fig. 14.

bürette oder die geaichte Sammelflasche, welchen man als Saugvorrichtung benutzt, indem man ihn mit Wasser füllt und dieses, entweder gleich innerhalb der zu untersuchenden Atmosphäre oder aber nach Verbindung des Apparates mit dem Saugrohr, zum Ausfluss bringt.

Will man etwas grössere Gasmengen absaugen, so kann man sich einer Saugflasche bedienen, wie sie in Fig. 14 abgebildet ist. Diese Flasche A, welche erhöht gestellt wird, trägt in ihrem doppelt durchbohrten Verschlussstopfen aus Kaut-

schuk den gläsernen Dreiweghahn *a* und ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr *b*, durch dessen heberartige Verlängerung man das Ausfliessen des in der Flasche befindlichen Wassers bewirken kann. Der verbindende Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn, welcher die Regulirung des Ausflusses nach dem tiefer stehenden Gefäss *B* gestattet. Vor der Probenahme wird die Saugflasche durch Niveauveränderung mit Hilfe des Hebers soweit gefüllt, dass keine Luftblasen darin bleiben und das Wasser bis zum Hahnschlüssel tritt; sodann entfernt man mit Hilfe der Saugpumpe *c* bei geeigneter Stellung des Dreiweghahns alle Luft aus der Gasleitung, setzt letztere endlich in Verbindung mit *A* und bewirkt durch Ausfliessenlassen des Wassers das Ansaugen der Gasprobe. Einer derartigen Vorrichtung kann man sich z. B. in den Fällen bedienen, wo es sich darum handelt, dem mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe andauernd, z. B. während einer ganzen Betriebsperiode abgesaugten Hauptstrom eines Gases eine verjüngte Probe zu entnehmen. Diese würde dann als schwacher Nebenstrom eben so andauernd abzuleiten und in der Flasche *A* zur Aufsammlung zu bringen sein.

Recht zweckmässig ist ferner, namentlich für solche Fälle, wo es sich um das öftere Absaugen annähernd gleicher Gasvolumina handelt, der Doppelaspirator von Robert Muencke (Fig. 15). Auf zwei gusseisernen, bronzirten Pfeilern ruht in Lagern eine stählerne Welle, an welche in entgegengesetzter Richtung zwei cylindrische Glasgefässe mit bekanntem Wasserinhalt befestigt sind, die mittelst eines Hahnes, der zur Regulirung des Abflusses dient, communiciren. Am vorderen Theile der Welle, beziehentlich am oberen Theil des vorderen Pfeilers, ist eine einfache federnde Vorrichtung angebracht, die die Senkrechtstellung der Glasgefässe gestattet. Jeder Glascylinder trägt in seiner Messingfassung eine aufschraubbare Verschlussplatte, die einerseits mit einer bis fast auf den Boden des Gefässes reichenden gebogenen Glasröhre, andererseits mit einem rechtwinkelig gebogenen Schlauchstück versehen ist, an dem die beiden Schläuche befestigt werden, welche mit dem auf dem Grundbrett befindlichen Hahn in Verbindung stehen. Dieser den Gefässen *A* und *B* entsprechend bezeichnete Hahn ist derart durchbohrt, dass derselbe in derjenigen Stellung, wie die Abbildung sie zeigt, die Verbindung des oberen Gefässes *A* mit

dem Apparat, durch welchen Gas gesaugt werden soll, und andererseits die Verbindung des unteren Gefässes *B* mit der



Fig. 15.

Atmosphäre vermittelt. Ist das obere Gefäss abgelaufen, so drückt man auf den Kopf der federnden Vorrichtung, schwenkt die Cylinder um die gemeinschaftliche Achse und dreht den unteren Hahn um 180°. In dieser Stellung ist dann das Gefäss *B* in Verbindung mit dem Apparate, Gefäss *A* aber mit der

Atmosphäre. Es gestattet somit dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit, ohne dass ein Wechsel der Schläuche nothwendig wird.

Besonders zweckmässig sind Aspiratoren aus Zinkblech von der in Fig. 16 abgebildeten Einrichtung. Das in einem Holzstativ hängende Blechgefäss *A* von 10 bis 15 l Inhalt mündet oben in den Hahn *b* aus und endet unten in eine schwach conische Röhre, die durch den Hahn *c* abschliessbar ist und einen Messingansatz *d* mit Längsdurchbohrung trägt, durch welchen der regelmässige Abfluss von Wasser aus dem Gefässe bewirkt werden kann, ohne dass dieses Luft schluckt. Der seitliche, ebenfalls mit Hahn versehene Rohrstutzen *a* dient für den Wasserzufluss. Man verwende zur Füllung des Aspirators Wasser von der Temperatur des Arbeitsraumes oder sorge wenigstens bei directer Entnahme desselben aus der Wasserleitung dafür, dass es Zeit finde, diese Temperatur anzunehmen. Dies ist ganz unerlässlich, wenn der Aspirator gleichzeitig zur Messung des abgesaugten Gasvolumens dienen soll, wozu er sich sehr gut eignet. Bei derartigen Messungen setzt man auf den Hahn *b* mit Hilfe einer dichten Verschraubung ein gläsernes ⊢-Rohr auf, dessen oberer Schenkel in ein kleines Quecksilbermanometer endet, während der seitlich abgezweigte mit dem Saugrohr verbunden wird. Durch Oeffnen der Hähne *b* und *c* bewirkt man die Ansaugung des Gases und fängt gleichzeitig das ablaufende Wasser in einem untergestellten Literkolben auf, um es zur Messung zu bringen. Sobald der Wasserstand in

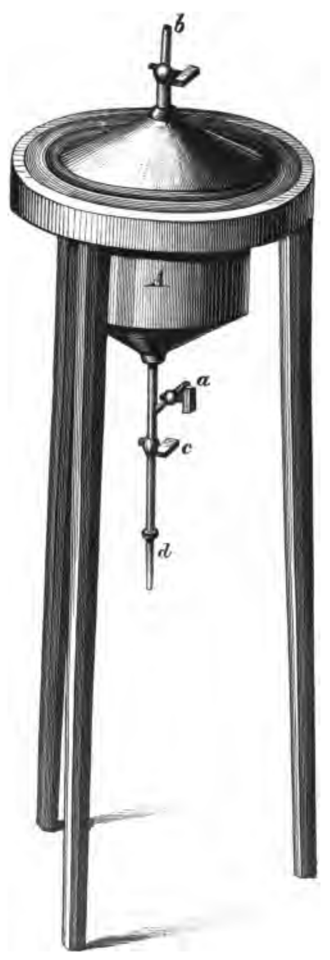


Fig. 16.

diesem die Marke erreicht hat, sperrt man den Hahn *c* ab; den Hahn *b* dagegen schliesst man erst in dem Augenblicke, in welchem das Manometer wieder Gleichgewichtsstand erreicht hat. Es ist dann ein dem abgeflossenen Wasser genau gleiches Gasvolumen abgesaugt worden.

Zur Absaugung und gleichzeitigen Messung grosser Gasvolumina kann man sich des selbstthätigen Saugapparates von J. Bonny[1]) in Stolberg bei Aachen (D. R.-P. No. 12360)

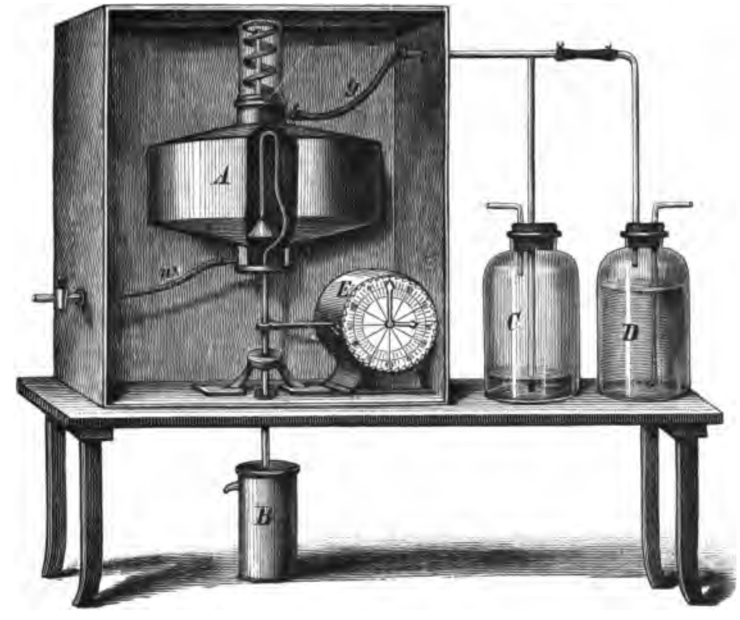


Fig. 17.

bedienen. Den wesentlichen Theil dieses Apparates (Fig. 17) bildet das Blechgefäss *A*, welches im Innern einen Heber hat, dessen kürzerer, sich trichterartig erweiternder Schenkel bis in den unteren Theil des Gefässes reicht, während der längere durch dessen Boden hindurchgeführt ist und in das Wassergefäss *B* mit constantem Flüssigkeitsniveau eintaucht. Durch den in Verbindung mit der Wasserleitung stehenden Kautschukschlauch *w* kann das Blechgefäss *A* mit Wasser gefüllt werden, während der Schlauch *g* den Ein- und Austritt des Gases vermittelt. Derselbe steht in Communication mit den Flaschen *C* und *D*, von denen die erstere als Wasserverschluss, die letztere, die natürlich durch

[1]) Zu beziehen von Cornelius Heinz & Co. in Aachen. Preis 75 M.

einen besser wirkenden Apparat ersetzt werden kann, zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient, durch welche das angesaugte Gas geleitet werden soll. Die Vorrichtung tritt in Thätigkeit, sobald man den Hahn der Wasserleitung öffnet und Wasser in das Gefäss *A* eintreten lässt. Während dieses sich füllt, entweicht das darin befindliche Gas durch die Flasche *C*; sobald aber der Wasserstand die obere Biegung des Hebers erreicht, gelangt dieser zur Wirksamkeit und es beginnt der Wasserabfluss nach dem Gefässe *B*. Regulirt man nun den Wasserzufluss durch *w* so, dass derselbe geringer ist als der Abfluss nach *B*, so sinkt der Flüssigkeitsstand im Gefässe *A* und es beginnt die Ansaugung des Gases durch die Absorptionsflasche *D*, nach deren Passirung dasselbe nach *A* übertritt. Sobald aber das Wasser bis unter den kurzen Schenkel des Hebers abgeflossen ist, tritt dieser ausser Function, und es beginnt diese erst wieder, wenn das Gefäss *A* sich auf's Neue mit dem unablässig zuströmenden Wasser gefüllt hat. Das bei jedem Spiele angesaugte Gasvolumen ist gleich dem ein- für allemal bestimmten Inhalte des Wassergefässes *A*, vom höchsten bis zum tiefsten Wasserstande gemessen, die Zahl der Spiele aber wird durch den Hubzähler *E* registrirt. Aus der Multiplication beider Grössen ergiebt sich das Gesammtvolumen des angesaugten Gases.

Das Gefäss *A* ist in einem tragbaren Kasten an einer Spiralfeder aufgehangen, welche beim Füllen desselben zusammengedrückt wird, bei seiner Entleerung aber auseinandergeht. Durch diese Einrichtung wird die Niveaudifferenz zwischen *A* und *B* gleichgehalten.

3. Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefässe für Gasproben.

Wenn irgend thunlich, soll man eine Gasprobe überhaupt nicht aufbewahren, sondern sie gleich von der Entnahmestelle aus dem Untersuchungsapparate zuführen, also z. B. in einer Gasbürette, einer Absorptionsflasche zur Absperrung bringen, um sie unverweilt der Analyse zu unterwerfen. Dabei gilt es als Regel, sie, falls die Anwendung von Sperrwasser nicht zu umgehen ist, mit diesem nur ganz oberflächlich und vorübergehend in Berührung zu bringen und das Gas keinesfalls durch das Wasser hindurch zu leiten, etwa so, wie das bei seiner Auffangung in der pneumatischen Wanne geschehen würde.

Denn es könnte sonst nicht ausbleiben, dass unter dem Einfluss der lösenden Wirkung des Wassers, die sich ja verschiedenen Gasbestandtheilen gegenüber ganz verschieden stark äussert, eine merkliche Veränderung in der Zusammensetzung des Gases einträte. Lässt sich jedoch die Aufsammlung des Gases in einem besonderen Gefässe zum Zweck der längeren Aufbewahrung oder des Transportes nicht umgehen, so hat man nicht allein für völlig dichten Abschluss desselben, sondern auch für die gänzliche Entfernung des bei der Probenahme in Anwendung gekommenen Wassers Sorge zu tragen, weil dieses sonst seine lösende Wirkung auf einzelne Gasbestandtheile ausüben würde. Dies gilt für alle diejenigen Fälle, in welchen man das Sammel- und Aufbewahrungsgefäss selbst als Aspirator benutzt, indem man es mit Wasser füllt und durch Abfliessenlassen desselben die Ansaugung der Gasprobe bewirkt. Erfolgt dagegen die Probenahme ohne Anwendung von Sperrwasser, durch Einpumpen des Gases in das trockene Sammelgefäss mit Hilfe einer Kautschukpumpe oder auf dem Wege des Durchsaugens desselben unter Anwendung eines Aspirators, so muss damit so lange fortgefahren werden, bis man vollkommener Verdrängung aller Luft sicher ist.

Sammelgefässe aus Kautschuk sind im Allgemeinen zu verwerfen, weil viele Gase durch ihre Wandung, auch wenn diese stark oder mit Fett imprägnirt ist, zu diffundiren vermögen. In besonders hohem Grade ist dies bei schwefliger Säure und Wasserstoff der Fall, während sich z. B. Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, also Verbrennungsgase, mehrere Stunden lang, keinesfalls aber bis zum nächsten Tage unverändert darin erhalten.

Sammelgefässe aus Glas, denen man gewöhnlich Röhrengestalt giebt, sind nur dann unbedingt und dauernd dicht, wenn man ihre Enden capillar verjüngt und sie nach erfolgter Einfüllung des Gases zuschmilzt. Will man später die so abgeschlossene Gasprobe in eine Gasbürette überfüllen, so schiebt man über die beiden Rohrenden enge Kautschukschläuche, füllt diese mit Wasser und verschliesst sie durch eingeschobene Glasstäbchen oder aufgesetzte Quetschhähne, worauf man die zugeschmolzenen Rohrspitzen innerhalb des Schlauches durch äusseren Druck abbrechen kann. Zumeist genügt es jedoch, solchen Sammelröhren von Haus aus Kautschukverschluss zu geben, der durch Pfropfen, Quetschhahn oder Glasstab bewirkt

werden kann (Fig. 18 und 19). Man verbindet dann das Schlauchende der Röhre mit der bereits mit Wasser gefüllten Gasbürette, lässt das andere Ende in ein untergestelltes, ebenfalls mit Wasser gefülltes Gefäss tauchen, öffnet seinen Verschluss unter dem Wasserspiegel und lässt hierauf nach hergestellter Commu-

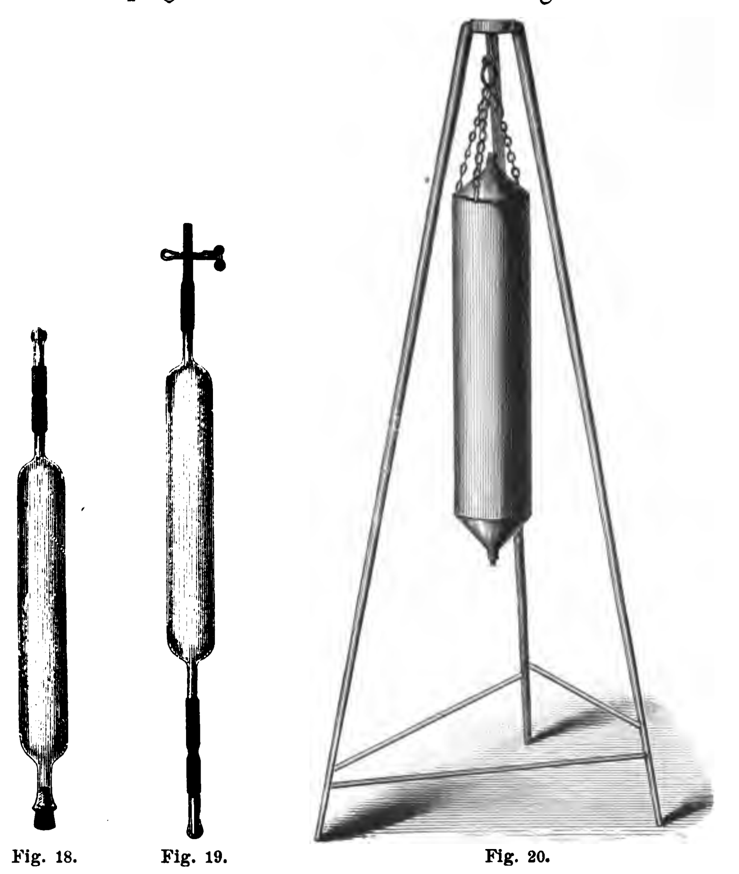


Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

nication den Wasserinhalt der Bürette abfliessen, bis das Gas übergetreten und an seiner Stelle Wasser in der Röhre emporgestiegen ist.

Sammelgefässe aus Zinkblech werden namentlich angewendet, wenn es sich um die Absperrung und den Transport grösserer Gasvolumina handelt, und es haben sich dieselben gut bewährt, natürlich nur in solchen Fällen, wo das Metall ohne Einwirkung auf das Gas ist. Die empfehlenswertheste Form ist die in Fig. 20 abgebildete. Das Gefäss hat 50 cm, einschliess-

lich der conischen Endverjüngungen 60 cm Länge bei 16 cm Durchmesser und fasst mithin 10 l Gas. Beide Enden sind mit 1,5 cm weiten Tubulaturen versehen, welche durch weiche Kautschukpfropfen oder durch die bekannten, mit Gummi geliederten Porzellanverschlüsse mit festgelöthetem Charnier und Hebel dicht verschlossen werden können. Das Gefäss wird durch drei in einem Ringe zusammenlaufende, dünne Messingketten getragen und kann auf solche Weise bequem in der Hand transportirt werden, selbst dann, wenn es vorher mit Wasser gefüllt worden ist, um an geeigneter Stelle durch Ausfliessenlassen des letzteren eine Gasprobe zu entnehmen. Soll der Ausfluss langsam erfolgen oder doch regulirbar sein, so setzt man an Stelle der Vollpfropfen durchbohrte Pfropfen mit Glasrohr und Schraubenquetschhahn-Verschluss ein. Derartige Gefässe finden bei den Sächsischen Steinkohlenwerken zur Wegnahme von Wetterproben in grosser Zahl Anwendung. Selbstverständlich kann man denselben je nach Erforderniss auch geringeren oder grösseren Inhalt geben.

Zweiter Abschnitt.

Das Messen der Gase.

Allgemeines. Correctionen.

Das Volumen eines Gases kann auf directem oder indirectem Wege ermittelt werden. Man stellt dasselbe fest durch

1. gasvolumetrische Bestimmung,
2. titrimetrische Bestimmung,
3. Gewichtsbestimmung.

Der gefundene Betrag wird in jedem Falle in Volumenprocenten zum Ausdruck gebracht.

Bekanntlich wohnt jedem Gase das Bestreben inne, sich auszudehnen, den sich ihm darbietenden Raum auszufüllen; es kommt ihm ein bestimmtes Expansionsvermögen zu; dasselbe äussert sich im Ruhezustande des Gases als ein dauernder Druck, dessen jedesmalige Grösse als Spannkraft oder Tension des Gases bezeichnet wird. Die Tension ist für sämmtliche Gase unter gleichen (mittleren) Verhältnissen dieselbe, alle unterliegen hinsichtlich ihrer Ausdehnung und Zusammenziehung dem nämlichen Gesetze.

Von grösstem Einfluss auf die Tension und damit auf das Volumen der Gase sind

1. der Druck,
2. die Temperatur,
3. der Feuchtigkeitszustand

derselben. Wir messen die Gase unter den jeweilig obwaltenden Verhältnissen, also unter dem gerade herrschenden, durch das Barometer angezeigten Druck der Atmosphäre, dem gerade herrschenden, am Thermometer ersichtlichen Temperaturgrade und endlich, da wir mit wässeriger Sperrflüssigkeit arbeiten, durchweg in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande. Die Umstände, unter denen die Messung der Gase erfolgt, können also sehr

verschiedene sein, sie vermögen während der analytischen Arbeit, ja von einer Beobachtung zur anderen, zu wechseln, und ein jeder solcher Wechsel würde, wenn man ihn nicht berücksichtigen wollte, ganz beträchtliche Fehler zur Folge haben können. Es ist deshalb behufs Erlangung richtiger Resultate in vielen Fällen unerlässlich, eine Correction anzubringen, und es besteht diese in der Umrechnung des unter beliebigen aber bekannten Verhältnissen ermittelten Gasvolumens auf dasjenige, welches es bei dem Normalbarometerstande von 760 mm, der Normaltemperatur von 0° und im trockenen Zustande haben würde. Unter diesen Verhältnissen befindet sich ein Gas der ein- für allemal getroffenen Vereinbarung gemäss im Normalzustande.

Die Reduction eines Gasvolumens auf den Normalzustand erfolgt nach einer Formel, deren Aufstellung folgende Beobachtungen zu Grunde liegen:

1. Druck. Dem Mariotte'schen Gesetze zufolge steht das Volumen eines Gases im umgekehrten Verhältniss zu dem darauf lastenden Drucke. Wenn also

V_0 das gesuchte Volumen des Gases bei Normaldruck,

V das Volumen des Gases beim Barometerstande B,

B den bei der Ablesung herrschenden Barometerstand

bezeichnet, so ist

$$V_0 = \frac{VB}{760}.$$

2. Temperatur. Die Ausdehnung eines Gases durch die Wärme beträgt für jeden Thermometergrad $^1/_{273}$ des Volumens, welches es bei 0° einnimmt. Wenn also ein Gasvolumen bei 0° 273 ccm beträgt, so wird es bei + 1° den Raum von 273 + + 1 ccm, bei t° denjenigen von 273 + t ccm erfüllen. Wenn demnach

V_0 das Volumen des Gases bei Normaltemperatur,

V das Volumen des Gases bei der Temperatur t,

t den Temperaturgrad, bei welchem die Messung vorgenommen wurde,

bezeichnet, so ist

$$V_0 = \frac{V . 273}{273 + t}.$$

3. Feuchtigkeitszustand. Wenn ein Gas sich in Berührung mit Wasser mit Feuchtigkeit sättigt, so nimmt es unter

gleichen Verhältnissen immer die gleiche Wassermenge auf. Das Wasser nimmt hierbei selbst Gaszustand an, übt also einen Druck aus, und dieser Druck, die Tension des Wasserdampfes, steigert sich, gemäss der vermehrten Bildung und Ausdehnung des letzteren, mit der Temperatur. Ihr Betrag in Millimetern Quecksilberhöhe = f ist durch besondere Versuche bestimmt worden (s. Anhang, Tabelle zur Reduction der Gasvolumina auf dem Normalzustand, letzte Columne) und ist bei der Correction vom jeweiligen Barometerstande abzuziehen ($B - f$).

So ergiebt sich denn aus den vorstehenden Darlegungen die sämmtliche Correctionen umfassende Formel

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - f)}{(273 + t) \,.\, 760}.$$

Wenn demnach ein mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas bei 738 mm Barometerstand und 20° Temperatur den Raum von 1 l = 1000 ccm erfüllt, so wird sein Volumen im trockenen Zustande bei Normaldruck und Normaltemperatur

$$\frac{1000 \,.\, 273 \,.\, (738 - 17{,}4)}{(273 + 20) \,.\, 760} = 884{,}4 \text{ ccm}$$

betragen.

Bei rasch verlaufenden gasanalytischen Bestimmungen, während welcher wesentliche Druck- und Temperaturveränderungen nicht zu befürchten sind, oder in Fällen, wo die Erlangung eines annähernd richtigen Resultates genügt, kann die Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand unterbleiben.

Bei der titrimetrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmung eines Gases ergiebt sich dessen Volumen ohne Weiteres im corrigirten Zustande. Es kann nun, wenn z. B. der eine Gasbestandtheil titrimetrisch, der andere gasvolumetrisch ermittelt worden war, wünschenswerth erscheinen, das Volumen des ersteren auf dasjenige Volumen umzurechnen, welches es beim eben herrschenden Barometer- und Thermometerstande, sowie in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande haben würde.

Die Umrechnung eines Gasvolumens vom Normalzustande in dasjenige, welches sich bei anderem Barometerstand und anderer Temperatur, sowie bei vollkommener Sättigung mit Wasserdampf ergeben würde, erfolgt, wenn

V das Volumen des Gases beim Barometerstande B und der Temperatur t, sowie im mit Wasserdampf gesättigten Zustande,

V_0 das Volumen desselben bei 760 mm Barometerstand und 0^0, sowie im trockenen Zustande

bedeutet, nach der Formel

$$V = \frac{V_0\,(273 + t)\,760}{273\,(B - f)}.$$

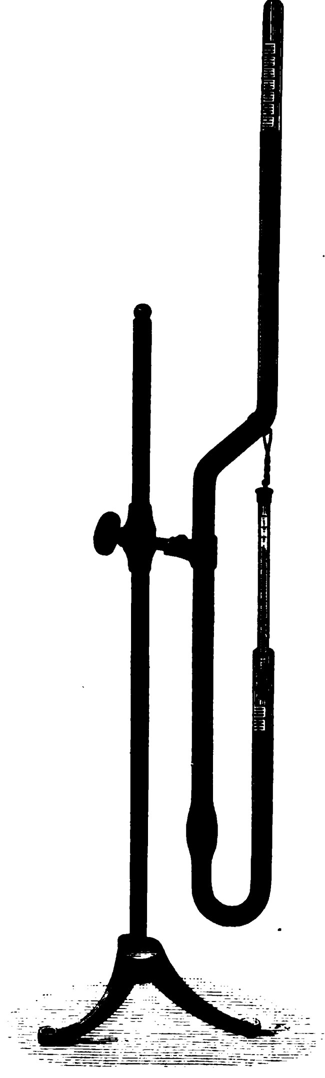


Fig. 21.

Die Bestimmung des atmosphärischen Druckes erfolgt unter Anwendung des Bunsenschen Heberbarometers (Fig. 21), welches auf beiden Schenkeln, oben und unten, mit einer auf das Glas geätzten Millimetertheilung versehen ist und mit Hilfe eines Statives vertical aufgestellt wird. Die Ablesung erfolgt durch das Fernrohr eines Kathetometers (Fig. 22), welches sich an einer dreikantigen Messingsäule gleitend auf- und niederschieben und durch ein Zahnradgetriebe mit Bequemlichkeit einstellen lässt. Die Beobachtungen durch dasselbe erfolgen am besten aus einer Entfernung von 2 bis 3 m. Die Addition der Ablesungen auf beiden Schenkeln ergiebt den Barometerstand. In gewissen Fällen kann auch schon die Anwendung eines Aneroïdbarometers genügen.

Zur Bestimmung der Temperatur dient ein kleines, in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, welches lose in den kürzeren Barometerschenkel eingesteckt worden ist.

Einen Apparat, welcher die rasche Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand ohne Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes gestattet,

haben, nachdem schon U. Kreusler[1]) diesbezügliche Vorschläge gemacht hatte, fast gleichzeitig und unabhängig voneinander G. Lunge[2]) und ich[3]) construirt.

Ein eisernes Stativ mit zwei Armen (Fig. 23) trägt zwei vertikal stehende, in ihren unteren Enden durch einen engen, starkwandigen Kautschukschlauch verbundene Röhren aus Glas, deren eine die Messröhre bildet, während die andere als Niveauröhre dient. Die zur Kugel erweiterte Messröhre A ist oben durch einen kleinen, schwach gefetteten und absolut dicht schliessenden Hahn abgeschlossen. Vom Hahnschlüssel bis zur Nullmarke fasst sie genau 100 ccm; die auf dem cylindrischen Röhrentheile befindliche Graduirung erstreckt sich, von der Nullmarke ab gerechnet, nach oben hin auf 5 ccm, nach unten auf 25 ccm Röhreninhalt, derart also, dass sich 95 bis 125 ccm und zwar auf $^1/_{10}$ ccm genau daran ablesen lassen. Diesen beiden Grenzvolumina würden 100 ccm im Normalzustande gedachter Luft, mit Feuchtigkeit gesättigt, bei 800 mm B und 0^0 t, beziehentlich 700 mm B und 30^0 t annähernd entsprechen, so dass also die Theilung für jede unter mittleren Verhältnissen denkbare Volumenveränderung ausreichen würde. Die Röhre A wird in vertikaler Stellung von dem feststehenden unteren Arme des Stativs getragen, so dass die Theilung vollkommen sichtbar bleibt.

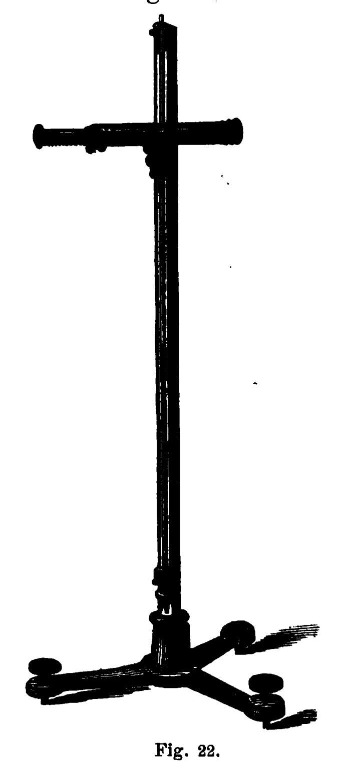


Fig. 22.

Die Niveauröhre B ist ein gewöhnliches, oben offenes, nur mit Staubkappe bedecktes Rohr. Dasselbe ist in den oberen Arm des eisernen Stativs eingespannt und lässt sich, da dieser Arm mit Getriebe versehen ist, durch die daran befindliche

---

[1]) U. Kreusler, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1884, Bd. 17, S. 29.

[2]) G. Lunge, Chem. Industrie, 1885, S. 163.

[3]) Cl. Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1885, Bd. 18, S. 2533.

Schraube beliebig auf- und niederbewegen. Der Inhalt der Niveauröhre braucht nicht mehr als 30 ccm zu betragen.

Um den Apparat für den dauernden Gebrauch ein- für allemal herzurichten, hat man, am besten unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, die Messröhre A mit einem Luftvolumen zu füllen, welches im Normalzustande genau 100 ccm betragen würde. In Wirklichkeit verwendet man zur Füllung mit Wasserdampf vollkommen gesättigte Luft; man spritzt wenige Tröpfchen Wasser in die Messröhre, stellt den bereits mit annähernd der erforderlichen Menge Quecksilber gefüllten Apparat nebst Barometer und Thermometer in einem nicht geheizten Raum auf und ermittelt nach Ablauf mehrerer Stunden, am besten erst Tags darauf, auf das Sorgfältigste den eben herrschenden Barometerstand. Nach der Formel

$$V = \frac{100\,(270 + t)\,760}{273\,(B - f)}$$

berechnet man dann das Volumen, welches 100 ccm Luft, im Normalzustande gedacht, unter den beobachteten Verhältnissen einnehmen würden, stellt bei geöffnetem Hahne durch Heben oder Senken der Niveauröhre den Quecksilberspiegel genau auf dieses Volumen ein und schliesst sodann den Hahn wieder ab. Das auf solche Weise zur Absperrung gebrachte Luftvolumen vergrössert und verkleinert sich nun mit jeder äusserlichen Druck- und Temperaturveränderung in demselben Maasse, wie ein im nämlichen Raum befindliches, der Untersuchung und Messung unterliegendes Gasvolumen, so dass sich also das Normalvolumen des letzteren aus dem nach erfolgter Gleichstellung der Quecksilberspiegel abgelesenen Gasinhalt des Apparates durch eine blosse Proportionsrechnung ergiebt. Denn wenn



Fig. 23.

V das bei dem augenblicklich herrschenden Barometer- und Thermometerstande beobachtete Luftvolumen in der Röhre,

V_0 dasselbe im Normalzustande (constant = 100 ccm),

V^1 das bei dem augenblicklich herrschenden Barometer- und Thermometerstande gefundene Volumen des untersuchten Gases,

$V_0{}^1$ dasselbe im Normalzustande

bedeutet, so verhält sich

$$V : V_0 = V^1 : V_0{}^1.$$

(Siehe ferner unten G. Lunge's Gasvolumeter.)

G. Lunge[1]) hat ferner den vorbeschriebenen Apparat zum Multiplications-, Reductions-Instrument umgestaltet und Mittheilung über die Herstellung desselben in fertigem, versandtfähigem Zustande gemacht[2]).

Ein auf anderem Principe, nämlich auf demjenigen der Gewichtsbestimmung der Gase, beruhender Correctionsapparat ist das von G. Bodländer[3]) angegebene Gasbaroskop.

Eine ungefähre Correction, wie sie in den Fällen genügen kann, wo es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, wird erhalten, wenn man sich damit begnügt, die Differenz zwischen dem Volumen eines Gases im Normalzustande und demjenigen, welches es unter den mittleren Druck- und Temperaturverhältnissen des Ortes besitzt, ein- für allemal festzustellen und dieselbe, unbekümmert um sonstige, von der Lokalität und Witterung abhängige Schwankungen, in Rechnung zu setzen. So hat z. B. Freiberg im Jahresmittel 725,6 mm Barometerstand und 7,0° Temperatur. 1 ccm Gas von Normaldruck und Normaltemperatur würde unter diesen mittleren Verhältnissen in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande den Raum von 1,085 ccm einnehmen. Mit dieser Zahl hätte man das bei einer Gasuntersuchung abgelesene Volumen zu dividiren, um seine ungefähre Correction herbeizuführen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Temperatur des Arbeitsraumes höher als die mittlere Jahrestemperatur zu sein pflegt, und dass es deshalb für die meisten Fälle zu-

---

[1]) G. Lunge, Chem. Ztg., 1888, S. 821.

[2]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem., 1890, S. 227.

[3]) G. Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem., 1894, S. 425.

treffender sein wird, diesen höheren Betrag in die Correctionsrechnung einzusetzen. Nimmt man demgemäss für Freiberger Verhältnisse den mittleren Barometerstand von 725,6 mm bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° im Arbeitsraume an, so würde jeder Cubikcentimeter normal gedachten Gases 1,135 ccm ausmachen. In Wirklichkeit führten die im Verlaufe eines Jahres unter den verschiedensten Verhältnissen, jedoch immer im Laboratorium angestellten Beobachtungen auf die Zahl 1,118 ccm.

1. Directe gasvolumetrische Bestimmung.

A. Messung in Gasbüretten (Nitrometer, Ureometer, Gasvolumeter).

Zur Messung kleinerer Gasvolumina im Betrage von 0,1 bis 100 ccm dienen Gasbüretten verschiedener Construction. Dieselben bestehen aus cylindrischen, meist ihrer ganzen Länge nach mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glasröhren, die oben und unten durch Glashähne oder Quetschhähne, oder auch nur hydraulisch dicht abgeschlossen werden können und deren Theilung beim oberen Verschluss beginnt oder endet. Braucht sich die Theilung nicht auf die gesammte Rohrlänge zu erstrecken, so pflegt man den nichtgraduirten Theil zur Kugel oder zum erweiterten Cylinder aufzublasen, wodurch eine Verkürzung der Röhre erreicht wird, die aus practischen Gründen willkommen sein kann.

Die Theilung der Gasbüretten, wie diejenige der zu Zwecken der Gasanalyse dienenden Apparate überhaupt, muss selbstverständlich eine richtige sein. Die Prüfung auf Richtigkeit übernimmt, sofern sie nicht schon durch die Kaiserliche Normal-Aichungs-Commission erfolgt sein sollte, das Physico-Chemische Institut für Apparate- und Reagentienprüfung von Dr. Sauer, Dr. Göckel & Co., G. m. b. H. in Berlin W., Wilhelmstrasse 49.

Um den Büretteninhalt vor störenden äusseren Temperatureinflüssen zu schützen, umgiebt man die Messröhre häufig mit einem Wassermantel, dessen äussere Begrenzung durch ein weiteres, oben und unten geschlossenes Glasrohr gebildet wird. Auf diesem lässt sich nach Befinden ein breiter Milchglasstreifen anbringen, der dann hinter die Graduirung zu liegen kommt, so dass deren in diesem Falle geschwärzten Theilstriche auf

weissem Hintergrunde erscheinen. In weitaus den meisten Fällen ist jedoch die Anwendung eines Wassermantels unnöthig, weil schon das Sperrwasser einen genügenden Ausgleich herbeiführt.

Die Gasbürette lässt sich in Communication mit einem zweiten Glasgefässe, der Niveauröhre oder der Niveauflasche, setzen, welches die Sperr-, zuweilen auch die Absorptionsflüssigkeit enthält. Durch den Inhalt desselben wird nicht allein die Absperrung des Gases oder dessen Ueberführung in besondere Absorptionsgefässe bewirkt, sondern er dient auch zur Regulirung des Druckes, welcher bei jeder Messung der nämliche sein muss. Zumeist bewirkt man die Messung unter dem Druck der Atmosphäre, bisweilen unter diesem plus dem Druck einer Wassersäule von bestimmter, sich gleichbleibender Höhe.

Als Sperrflüssigkeit verwendet man am besten nur reines Wasser. Die Vortheile, welche man vielfach durch Benutzung von Salzlösungen, Glycerin, Petroleum, Oelen zu erreichen glaubt, sind vollkommen illusorische, denn Gase, welche verhältnissmässig leicht vom Wasser absorbirt werden, finden auch in Berührung mit diesen Sperrmitteln eine noch immer so reichliche Aufnahme, dass die etwa erzielte Fehler-Verminderung in gar keinem Verhältniss zu den dagegen eingetauschten Lästigkeiten steht. Haben doch St. Gniewosz und Al. Walfiscz[1]), entgegen der von A. Fajans[2]) gemachten Angabe, sogar nachgewiesen, dass der Absorptionscoëfficient des Petroleums für Sauerstoff und viele andere Gase erheblich grösser ist als der des Wassers. Man gelangt deshalb viel einfacher und bequemer zum Ziele, wenn man bei der Untersuchung von Gasgemengen etwa vorhandene, in Wasser leicht lösliche Bestandtheile in einer besonderen Quantität des trocken abgesperrten Gases bestimmt und dann erst den nichtabsorbirbaren Theil des Gases in die mit Wasserabsperrung versehenen Messgefässe überführt.

Auch aus anderen Gründen empfiehlt es sich, in die Gasbürette, also in das eigentliche Messgefäss, womöglich nur Wasser zu bringen. Die Einführung von Absorptionsflüssigkeiten, wie sie bei Büretten älterer Construction noch üblich

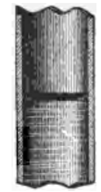
---

[1]) St. Gniewosz und Al. Walfiscz, Zeitschr. f. physikal. Chem., 1, 70.

[2]) A. Fajans, Chem. Ztg., 1893, S. 1002.

ist, hat immer Fehler im Gefolge, weil derartige Flüssigkeiten, z. B. Kalilauge, Schwefelsäure, eine ganz andere Consistenz haben als Wasser, weil sie in anderem Maasse als dieses an der Bürettenwandung adhäriren und deshalb beträchtlich längere Zeit zum Ab- und Zusammenfliessen brauchen.

Das Zusammenfliessen der Sperrflüssigkeit muss aber, wenn man richtige Ergebnisse erzielen will, auch bei Anwendung von reinem Wasser abgewartet werden, bevor man die Ablesung vornehmen kann. Anderenfalls kann der Fehler 0,5 % und noch mehr betragen. Wenn auch die Beschaffenheit der Glasoberfläche von bedeutendem Einfluss auf den Grad der Adhäsion ist, so vollzieht sich doch das Zusammenfliessen des Sperrwassers in gut gereinigten Büretten mit genügender Gleichmässigkeit. Natürlich aber ist seine Dauer abhängig von der Länge des Weges, den die an der inneren Bürettenwandung herabfliessende Flüssigkeit zurückzulegen hat. Beträgt beispielsweise die Gasfüllung der Bürette nur 10 ccm, so tritt schon nach $^1/_2$ Minute Constanz in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ein; beträgt sie dagegen 100 ccm, so vergehen 5 bis 6 Minuten, bevor das Zusammenfliessen des Wassers beendet ist. Bei sehr genauen Untersuchungen oder bei der absorptiometrischen Bestimmung von Gasbestandtheilen, die in geringfügiger Menge auftreten, hat man dies wohl zu berücksichtigen; im Allgemeinen genügt es, vor jeder Ablesung zwei Minuten lang zu warten und in dieser Zeit das Gas unter geringem Unterdruck zu halten, bevor man zur Gleichstellung der Flüssigkeitsspiegel und zur Ablesung schreitet. Man wird sich dann selten um mehr als 0,1 ccm irren. Unerlässlich ist es dabei, dass die innere Bürettenwandung rein, insbesondere frei von fettigem Ueberzuge gehalten werde, was sich durch Ausspülen mit Kalilauge oder besser mit Alkohol leicht erreichen lässt.


Fig. 24.

Die Ablesung selbst erfolgt an der unteren concaven Begrenzung des Flüssigkeits-Meniskus (Fig. 24), welche das Zusammenfallen mit der Marke des Messgefässes deutlich erkennen lässt; genaue Ablesungen bewirkt man unter Anwendung einer Lupe oder besser, mit grosser Schärfe und Sicherheit, durch das Fernrohr eines Kathetometers (Fig. 22, S. 30), wie solches auch für die Barometer- und Thermometerbeobachtung dient.

An dieser Stelle möge die Besprechung mehrerer Apparate Platz finden, welche, obwohl nicht eigentlich den Zwecken der Gasanalyse dienend, dieser doch insofern nahestehen, als sie die rasche Bestimmung vieler Körper durch Messung ihrer gasförmigen Umsetzungsproducte ermöglichen. Es sind diese Apparate das Nitrometer, das Ureometer und das Gasvolumeter.

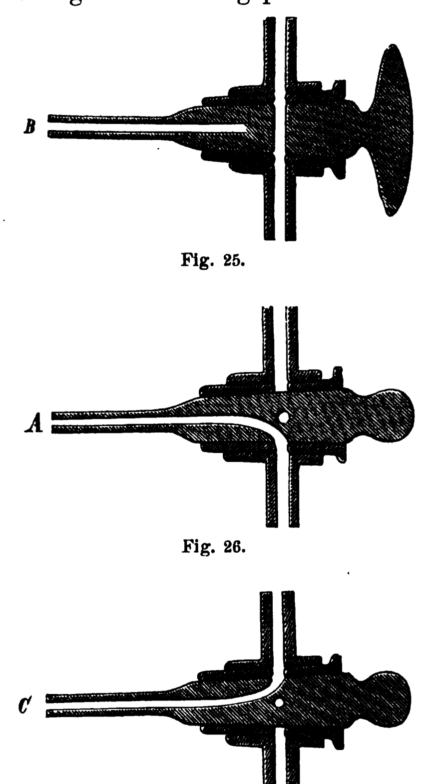


Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

G. Lunge's[1]) Nitrometer, im Princip von Walter Crum[2]) herrührend, war, wie sein Name sagt, ursprünglich nur zur Gehaltsermittelung von Nitraten bestimmt, findet aber gegenwärtig die vielfältigste Anwendung, nachdem es durch G. Lunge nach Einrichtung wie Gebrauch zur heutigen Vollkommenheit entwickelt worden ist. Bei der Construction des Nitrometers hat ein Dreiweghahn Verwendung gefunden, wie er von mir[3]) construirt worden ist. Die erste, durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig vermittelte Anfertigung dieses Hahnes hat viel Mühe und Geldkosten verursacht; ich sehe mich deshalb veranlasst, besonders hervorzuheben, dass sie nach meiner Angabe erfolgt ist, und kann nicht zugeben, dass dieser jetzt viel benutzte Hahn, wie es geschieht, als Geissler'scher Hahn bezeichnet wird. Die Firma Dr. H. Geissler Nachf. in Bonn steht selbst nicht an, in ihrem Preisverzeichniss die Bezeichnung „alte Geissler'sche Originalform" für ihn zu gebrauchen. Es besitzt dieser Hahn (Fig. 25, 26, 27) zwei

[1]) G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1878, Bd. 11, S. 434; Chem. Ind., 1886, S. 273.

[2]) Walter Crum, Phil. Mag., XXX, S. 426.

[3]) Cl. Winkler, Journ. f. pract. Chem., N. F. 6, S. 301.

Durchbohrungen; die eine ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung, die andere bildet eine von der äusseren Begrenzung des Hahnschlüssels in dessen Längsrichtung fortlaufende Curve und endet in einem Rohransatz, der seinerseits durch einen Quetschhahn oder einen in das angesetzte Schlauchstück eingeschobenen Glasstab verschlossen wird. Es braucht nicht besonders dargethan zu werden, dass mit Hilfe dieses Dreiweghahns die verschiedenartigsten Communicationen herbeigeführt werden können.

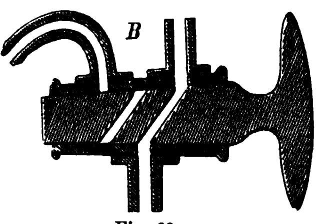


Fig. 28.

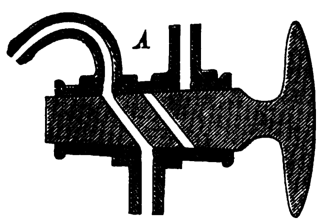


Fig. 29.

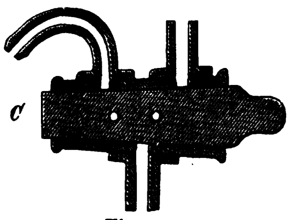


Fig. 30.

Ein Dreiweghahn anderer Construction ist derjenige von Greiner und Friedrichs[1]) in Stützerbach. Bei demselben ist die Quer- und die Längsbohrung des erstbeschriebenen Hahns durch zwei Schiefbohrungen ersetzt, wodurch der Quetschhahnverschluss entbehrlich gemacht und ein fester Sitz des Hahnschlüssels erreicht wird (Fig. 28, 29 und 30). Nach G. Lunge[2]) ist dieser Hahn für das Nitrometer ganz besonders geeignet und er wird für diesen Zweck mit dem aus Fig. 31 (S. 38) ersichtlichen Glockenaufsatz versehen.

Das Nitrometer selbst (Fig. 31) besteht aus einer durchweg cylindrischen Messröhre *A* von etwas mehr als 50 ccm Inhalt, welche in $^1/_{10}$ ccm getheilt ist. Unten ist dieselbe zum verjüngten Rohransatz ausgezogen, oben endet sie in einem glockenförmigen Trichteraufsatz, mit dem sie durch einen schwach gefetteten Glashahn verbunden ist. Damit der Hahnschlüssel beim etwa nöthig werdenden Schütteln der Messröhre nicht herausfalle, kann man ihn an der Einschnürung des Trichteraufsatzes mit etwas feinem Kupferdraht befestigen. Die Theilung der Röhre beginnt vom Hahn an und läuft von oben nach

---

[1]) Greiner und Friedrichs, Zeitschr. f. analytische Chem., 1887, S. 49.
[2]) G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1888, Bd. 21, S. 376.

unten, doch muss das Rohr sich noch ein Stück über den unteren Theilstrich hinaus fortsetzen, damit es einen für das spätere Umschütteln nöthigen Quecksilber-Ueberschuss zu fassen vermag.

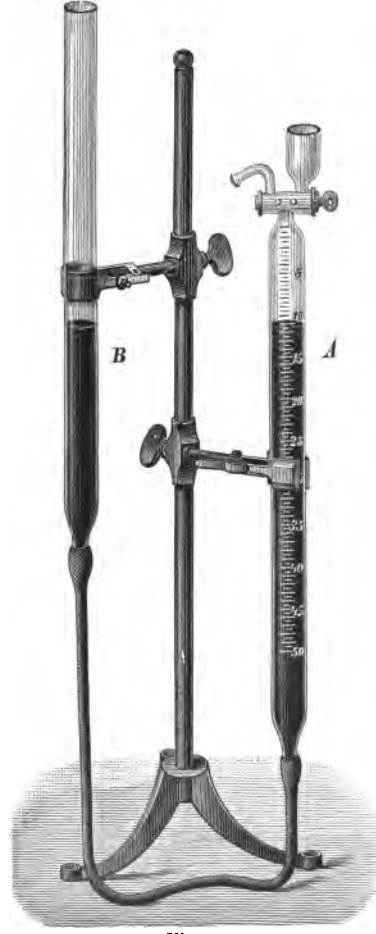


Fig. 31.

Das Messrohr wird von dem einen mit Federklammer versehenen Arm des zugehörigen Stativs getragen, ein zweiter Arm hält die Niveauröhre *B*, deren Inhalt und Durchmesser demjenigen der Messröhre nahezu gleich ist, wiewohl es sich für gewisse Fälle empfiehlt, sie im unteren Theile zur Kugel zu erweitern und dadurch ihren Fassungsraum zu vergrössern. Die unten verjüngten Enden beider Röhren sind durch starkwandigen Kautschukschlauch verbunden.

Vor dem Gebrauch werden beide Röhren des Nitrometers mit Quecksilber gefüllt. Man bewirkt die Füllung, indem man das mit Reibung in seiner Klammer verschiebbare Rohr *B* so stellt, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn der Messröhre zu liegen kommt, und giesst bei geöffnetem Hahn Quecksilber in dasselbe ein, bis dieses, in der Messröhre aufsteigend, eben in den Trichteraufsatz einzutreten beginnt. Hierauf giebt man dem Hahn die Normalstellung (Fig. 26, bezw. 30).

Der Gebrauch des Instrumentes lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern. Wasserstoffsuperoxyd entwickelt beim Zusammentreffen mit einer durch Schwefelsäure stark angesäuerten Auflösung von übermangansaurem Kalium eine seinem Gesammtsauerstoffgehalt entsprechende Menge Sauerstoff in gasförmigem Zustande, während die Uebermangansäure in Oxydulsalz übergeht:

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,O + 8\,H_2O + \\ + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4.$$

Bewirkt man diese Zersetzung innerhalb des Nitrometers, so lässt sich der entwickelte Sauerstoff messen, und man kann aus seinem auf den Normalzustand reducirten Volumen die Menge des vorhanden gewesenen Wasserstoffsuperoxyds berechnen (1 ccm $O = 0{,}0015193$ g H_2O_2). Es genügt wohl auch, für die Werthsbemessung des Wasserstoffsuperoxyds das Sauerstoffvolumen zu ermitteln, welches 1 Vol. desselben geliefert hat, und dieses beträgt stets die Hälfte des gesammten zur Entwickelung gelangten Sauerstoffvolumens. Bei der Ausführung der Bestimmung giebt man zunächst dem Hahn der Messröhre Normalstellung (Fig. 26, bezw. 30), bringt hierauf eine gewogene oder wohl auch gemessene Quantität Wasserstoffsuperoxyd in den Trichteraufsatz des Nitrometers, senkt die Niveauröhre, lässt den Trichterinhalt durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahns in die Messröhre fliessen, schliesst wieder und spült in gleicher Weise mehrmals mit wenig Wasser nach. Sodann giesst man in den Trichteraufsatz die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des übermangansauren Kaliums, welche im Ueberschuss anzuwenden ist, und lässt sie unter entsprechender Senkung der Niveauröhre ebenfalls und in gleicher Weise, jedoch ohne Nachspülen, in die Messröhre einfliessen. Nachdem der Hahn geschlossen worden, nimmt man die Messröhre aus der Klammer und schüttelt um, damit die Flüssigkeiten sich mischen; sofort vollzieht sich das Freiwerden des Sauerstoffs und nach Wiederaufrichtung der Röhre und Gleichstellung der Flüssigkeitsniveaus in beiden Röhrenschenkeln kann man die Ablesung vornehmen. Um die Röhre zu entleeren und sie für eine neue Bestimmung gebrauchsfertig zu machen, lässt man den wässerigen Theil ihres Inhalts durch den gekrümmten Ansatz des Dreiwegshahns ausfliessen.

In ähnlicher Weise kann man aus salpetersauren Salzen oder nitroser Schwefelsäure — hier unter Mitwirkung des Quecksilbers — durch concentrirte Schwefelsäure Stickoxyd frei machen oder aus Ammoniumsalzen, Harnstoff u. s. w. durch Brom-Natronlauge Stickstoff entwickeln und zur Messung bringen.

G. Lunge's[1]) Ureometer. Aus dem Nitrometer ist ferner das ebenfalls von G. Lunge construirte, im Princip an

[1]) G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1885, Bd. 18, S. 2030; ferner Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 8.

W. Knop's[1]) Azotometer erinnernde Ureometer (Fig. 32) entstanden, bei dessen Anwendung die Entwickelung des zu messenden gasförmigen Zersetzungsproducts nicht innerhalb der



Fig. 32.

Messröhre, sondern ausserhalb derselben in einem besonderen Zersetzungsgefässe vorgenommen wird. Bei diesem Instrumente fällt der Becheraufsatz als entbehrlich weg und ist durch ein einfaches Luftröhrchen ersetzt. Die Graduirung fängt nicht wie beim Nitrometer unmittelbar unter dem Hahn, sondern etwas tiefer an; als Sperrflüssigkeit kann ebensowohl Quecksilber, wie auch, wenigstens bei wenig löslichen Gasen, Wasser dienen. Das Instrument wird mit einer von 0 bis 30 oder 0 bis 50 ccm gehenden Theilung versehen; handelt es sich um die Auffangung und Messung grösserer Gasvolumina, so giebt man ihm im oberen Theile eine kugelförmige Erweiterung (Fig. 33) und lässt die Theilung, die sich dann auf 60 bis 100 ccm oder 100 bis 140 ccm erstreckt, erst unter dieser beginnen. Als Entwickelungsgefäss für das zu messende Gas dient eine kleine weithalsige Flasche, die mit einem einfach durchbohrten, weichen Kautschukpfropfen verschlossen und durch ein kurzes Stück starkwandigen Schlauches mit dem seitlich abgebogenen Hahnansatz dicht verbunden werden kann. Auf dem Boden desselben steht, zweckmässig ein- für allemal darauf festgeschmolzen, ein cylindrisches, oben offenes Hohlgefäss zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit. Angenommen,

[1]) W. Knop, Chem. Centralbl., 1860, S. 244; 1861, S. 591; fernere Litteratur: Cl. Winkler, Anleit. z. chem. Untersuch. der Industrie-Gase, Bd. II, S. 87.

man wollte, um das obige Beispiel wieder zu gebrauchen, den Gehalt von Wasserstoffsuperoxyd durch Messung des durch angesäuertes übermangansaures Kalium daraus entwickelten Sauerstoffs im Ureometer bestimmen, so hat man eine bekannte Menge Wasserstoffsuperoxyd in die Entwickelungsflasche und sodann das zur Zersetzung dienende Gemisch von übermangansaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in ausreichendem Ueberschuss in den auf deren Boden stehenden kleinen Cylinder zu pipettiren. Man schliesst sodann die Entwickelungsflache, verbindet sie bei normaler Stellung des Hahnes mit dessen seitlich abgebogenem Rohransatz, stellt den Quecksilber- oder Wasserspiegel des Ureometers in beiden Röhrenschenkeln auf den Nullpunkt ein und öffnet endlich den Hahn einen Augenblick nach aussen, um den Inhalt des Apparates unter atmosphärischen Druck zu bringen. Nun ist Alles zur Bestimmung vorbereitet; man bewirkt durch Neigen des Fläschchens den Ausfluss der Zersetzungsflüssigkeit und damit die Entwickelung des Sauerstoffgases, welches, wenn man die Niveauröhre gleichzeitig entsprechend senkt, in die Messröhre übertritt. Hatte man die Erwärmung des Entwickelungsgefässes durch unnütze Berührung desselben mit der Hand nach Möglichkeit vermieden, so kann man nach Ablauf von etwa fünf Minuten die Flüssigkeit in beiden Röhrenschenkeln gleich hoch stellen und die Ablesung vornehmen. Gleichzeitig ermittelt man den Stand des neben dem Apparate befindlichen Thermometers und Barometers und rechnet sodann das gefundene Gasvolumen auf den Normalzustand um.



Fig. 33.

An Stelle des vorbeschriebenen Zersetzungsgefässes kann man sich auch des in Fig. 34 abgebildeten bedienen, welches von G. Lunge und L. Marchlewski[1]) für einen anderen Zweck construirt worden ist. Bei seiner Anwendung wird die zur Zersetzung des Untersuchungsobjectes dienende Flüssigkeit in den seitlichen Trichteransatz gebracht, doch muss man sie dabei mit der Pipette abmessen und ihr Volumen hinterher vom Volumen des entwickelten Gases in Abzug bringen. Ein besonderer Vor-

[1]) G. Lunge und L. Marchlewski, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1891, S. 229.

theil dieses Entwickelungsgefässes besteht darin, dass es Erwärmung zulässt, mit deren Hilfe man mechanisch in der Flüssigkeit gelöste Gase austreiben und zur Messung bringen kann. Dagegen besitzt dasselbe den Fehler grosser Zerbrechlichkeit und deshalb hat G. Lunge[1]) später empfohlen, sich in Fällen, wo die Art der chemischen Arbeit das zulässt, ein Zersetzungsgefäss ohne Glasschliff anzuwenden. Dasselbe (Fig. 35) besteht aus einem mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenen Glaskölbchen, in welches die Zersetzungsflüssigkeit durch ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr eingeführt werden kann, während das entwickelte Gas durch ein rechtwinkelig gebogenes Capillarrohr abgeleitet wird.

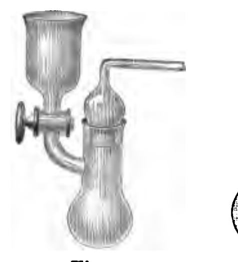




Fig. 34. Fig. 35.

So, wie vorstehend beschrieben, lässt sich aus kohlensauren Salzen durch verdünnte Säure Kohlensäure, aus Ammoniumsalzen oder Harnstoff durch Brom-Natronlauge Stickstoff, aus Chlorkalk oder Ferridcyankalium durch Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff freimachen, so dass deren gasvolumetrische Bestimmung auf das Schnellste möglich wird. Bezüglich der hierbei in Betracht kommenden, die Gasanalyse nicht eigentlich berührenden Einzelheiten muss auf die Originalabhandlungen[2]) verwiesen werden.

Ein eigens zur Zersetzung von Calciumcarbid und zur Messung des daraus entwickelten Acetylens bestimmter Apparat ist von Magnanini und Vannini[3]) angegeben worden.

G. Lunge's Gasvolumeter. Um die beim Arbeiten mit dem Nitrometer und dem Ureometer unumgänglich nöthige Reduction des abgelesenen Gasvolumens auf den Normalzustand zu ersparen, ist G. Lunge[4]) auf den äusserst glücklichen Gedanken gekommen, ein Instrument zu construiren, mit dessen

[1]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem., 1893, S. 395.

[2]) G. Lunge, Chem. Ind., 1885, S. 161; Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1886, Bd. 19, S. 868; Zeitschr. f. angew. Chem., 1890, S. 6.

[3]) Magnanini und Vannini, Chem. Ztg., 1900, S. 1115.

[4]) G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1890, Bd. 23, S. 440; 1892, Bd. 25, S. 3157; Zeitschr. f. angew. Chem., 1891, S. 410; 1892, S. 677.

Hilfe es möglich ist, ein unter beliebigen Verhältnissen in einem Messrohr abgesperrtes Gasvolumen augenblicklich auf den Normalzustand einzustellen und hierauf die Ablesung zu bewirken. Dasselbe bildet eine Combination des Gasmessrohrs mit dem auf S. 29 beschriebenen Correctionsapparat und führt die Bezeichnung Gasvolumeter (Fig. 36).

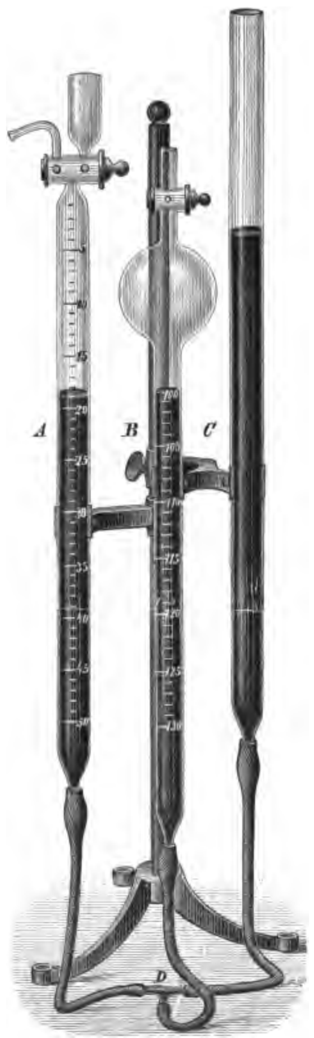


Fig. 36.

Mittelst eines Dreischenkelrohres *D* und genügend langer und dicker Kautschukschläuche von 13,5 mm äusserer und 4,5 mm lichter Weite sind drei Röhren miteinander verbunden, welche sich in den Federklammern eines Stativs auf- und niederschieben lassen. Das Rohr *A* ist das Gasmessrohr; im vorliegenden Falle wird dasselbe durch die Messröhre eines Nitrometers gebildet, doch kann man sich an dessen Stelle ebensowohl einen anderen abschliessbaren Gasmessapparat, z. B. eine Bunte'sche Bürette, denken. Das zweite Rohr *B* ist das Reductionsrohr; dasselbe fasst vom Hahnschlüssel bis zu der unterhalb der kugelförmigen Erweiterung befindlichen Marke genau 100 ccm Luft im Normalzustande, also bei 0° Temperatur, 760 mm Barometerstand und trocken gedacht. Von dieser Marke ab setzt sich die Theilung in $^{1}/_{10}$ ccm noch 30 bis 40 ccm weiter nach unten fort. Die Füllung des Reductionsrohres muss ein- für allemal unter Einführung eines einzigen Tropfen Wassers in dasselbe und unter Beobachtung des gerade herrschenden Thermometer- und Barometerstandes, so wie S. 31 beschrieben, auf das Sorgfältigste vorgenommen werden, worauf man es durch den gefetteten Glashahn oder besser und sicherer durch Zu-

schmelzen einer an dessen Stelle befindlichen Capillare schliesst, bei welcher Operation der Rohrinhalt durch einen Schirm vor der Einwirkung strahlender Wärme geschützt werden muss. Ueber die Herstellung fertig gefüllter Röhren für den Handel hat G. Lunge[1]) ebenfalls Mittheilung gemacht. Das Rohr *C* endlich dient als Niveau- oder Druckrohr zur Gleichstellung der Flüssigkeitsvolumina in *A* und *B*.

Angenommen nun, man habe in dem Gasmessrohr *A* ein Gasvolumen unter beliebigen Druck- und Temperaturverhältnissen zur Absperrung gebracht, so nimmt man die Einstellung auf normal vor, wie folgt:

Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber werden gehoben und zwar *C* um soviel mehr, dass in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C*, die zu diesem Zwecke in eine geeignet construirte Gabelklammer[2]) eingespannt worden sind, durch welche ein gleichzeitiges und gleichmässiges Verrücken ermöglicht wird, in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht, und findet durch darauffolgende Ablesung das abgesperrte Gasvolumen unmittelbar in corrigirtem Zustande.

H. Rey[3]) hat das Gasvolumeter zur Bestimmung der Tension von Flüssigkeiten, z. B. von Kali- und Natronlauge, benutzt und dabei, um jeder Temperaturveränderung vorzubeugen, Reductions- und Messrohr mit Wassermantel umgeben. Ferner hat er zu genauer Höheneinstellung ein mit Libelle versehenes Ablese- oder Einstellungs-Linial[4]) construirt. Das von ihm befolgte Verfahren gründet sich auf folgende Ueberlegung:

Man denke sich ein bekanntes Volumen Gas bei bekanntem äusseren Druck gesättigt mit den Dämpfen der auf ihre Tension zu prüfenden Flüssigkeit. Aendert man diesen äusseren Druck unter Beibehaltung derselben Temperatur, so lässt sich aus der eintretenden Volumenveränderung die Tension berechnen. Be-

---

[1]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 227.

[2]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1891, S. 297.

[3]) H. Rey, Zeitschrift f. angew. Chemie, 1890, S. 510.

[4]) Vergl. auch: G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1891, Bd. 24, S. 3948.

züglich der Einzelheiten des Verfahrens und der Rechnung muss auf das Original verwiesen werden.

B. Messung in Gasuhren.

Die Gasuhren, Gasmesser oder Gaszähler dienen zur Messung grösserer bis unbegrenzt grosser Gasvolumina und finden nur beschränkte Anwendung. Man bedient sich derselben insbesondere in solchen Fällen, wo es sich darum handelt, einen in minimaler Menge vorhandenen Gasbestandtheil absorptiometrisch zu bestimmen, wobei dann die Gasuhr zwischen das Absorptionsgefäss und einen Aspirator, z. B. eine Wasserstrahl-





Fig. 37.

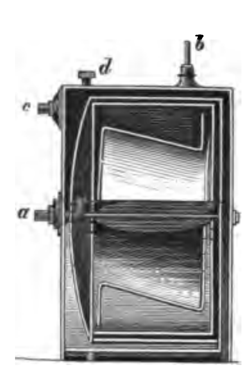


Fig. 38.

pumpe, eingeschaltet wird. Die Messung erstreckt sich also auf den nicht absorbirbaren Theil des Gases, während der absorbirbare gewöhnlich titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt wird.

Man kann sich ferner einer Gasuhr bedienen, wenn es sich darum handelt, das Volumen des Hauptgasstromes zu ermitteln, den man aus einem Raume ableitete, um ihm gleichzeitig eine Durchschnittsprobe zu entnehmen.

Je nachdem die Messung eines die Gasuhr passirenden Gases mit oder ohne Anwendung von Sperrflüssigkeit erfolgt, unterscheidet man nasse und trockene Gasuhren. Für gasanalytische Zwecke finden jedoch nur die ersteren Anwendung.

Die nasse oder hydraulische Gasuhr (Fig. 37 und 38) besteht aus einem cylindrischen, horizontal auf einem Fusse ruhenden Blechgehäuse, welches bis etwas über die Hälfte seiner Höhe mit Sperrflüssigkeit (Wasser oder Glycerin von 1,14 specif.

Gew.) gefüllt ist und in welchem sich eine um eine horizontale Achse drehbare Trommel bewegt, die durch Scheider in mehrere Kammern von völlig gleichem Inhalt getheilt ist. In der Regel wendet man vier solcher Kammern an; jede derselben hat eine in der Nähe der Achse liegende Oeffnung, durch welche das Gas eintritt, und andererseits eine in der Peripherie der Trommel liegende Ausgangsöffnung, durch die es in das äussere Gehäuse gelangt, von wo aus es der Verbrauchsstelle zuströmt. Die durch das hindurchgeführte Gas bewirkte Bewegung der Trommel wird auf ein Zeigerwerk übertragen, welches so construirt ist, dass es sowohl die ganzen Trommelumgänge, wie deren Bruchtheile registrirt. Da nun andererseits der Fassungsraum der Messtrommel bekannt ist, so wird es möglich, das Volumen des durchpassirten Gases unmittelbar am Zeigerstande des Zählwerkes abzulesen.

Bei der vorstehend abgebildeten Gasuhr erfolgt das Einfüllen der Sperrflüssigkeit durch die Oeffnung *d*; das Gas tritt durch *a* ein und entweicht, nachdem es die Trommel in der durch einen Pfeil angedeuteten Richtung passirt hat, durch *b*. Ein zweiter Ausgang wird durch den Hahn *c* gebildet, welcher, wenn doppelte Ableitung des Gases erfolgen soll, gleichzeitig benutzt werden kann, im anderen Falle aber natürlich geschlossen bleibt.

Für gasanalytische Zwecke verwendet man Gaszähler kleinster Sorte, sogenannte Experimentir-Gasmesser, wie sie u. A. von der Gasmesser-Fabrik von S. Elster in Berlin NO., Neue Königstrasse No. 67/68 in vorzüglicher Ausführung und von verschiedener Grösse geliefert werden.

Der Experimentir-Gasmesser von 3 l Trommelinhalt (Fig. 39) ist der kleinste dieser Art. Bei ihm sitzt der Zeiger direct auf der Trommelwelle und ein jeder Umgang desselben entspricht somit 3 l Gas. Dagegen geben die beiden Zeiger der Unterabtheilungen 10 und 100 l Gasdurchgang an.

Derartige Gasmesser werden von der genannten Firma auch von 10 l Trommelinhalt gefertigt; bei diesen geben dann die Zeiger der Unterabtheilungen 100 und 1000 l Gasdurchgang an.

Der Experimentir-Gasmesser zur Leuchtgas-Untersuchung (Fig. 40, S. 48) ist ein besonders sorgfältig justirter Gasmess-Apparat, dessen Zählwerk so eingerichtet ist, dass man den Gasverbrauch möglichst schnell und bequem erkennen kann.

Das Zifferblatt trägt zwei Zeiger; der kleinere (*A*) giebt den wirklichen Durchgang von Gas an, der längere (*B*) läuft 60 Mal schneller und gestattet so, durch Beobachtung seines Weges während einer Minute, den stündlichen Verbrauch abzulesen.

Der Apparat besteht in seiner einfachsten Form aus dem auf zwei Fussschienen *C* ruhenden Gehäuse *D*, in welchem

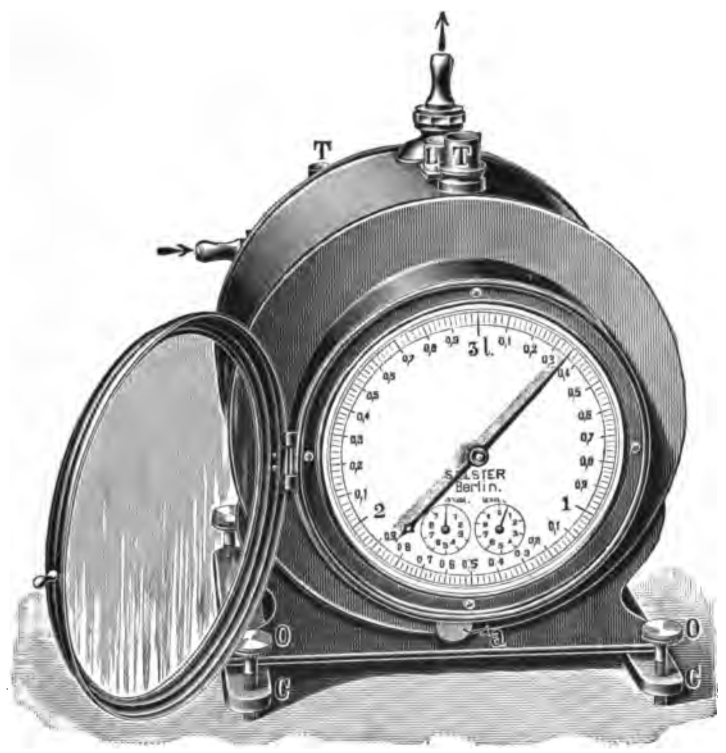


Fig. 39.

sich eine 4 kammerige Messtrommel in Wasser dreht und ihre Umdrehungen durch Räder und Wellen auf die beiden Zeiger überträgt. Auf dem Eingang des Gasmessers sitzt vermittelst einer Verschraubung ein Schlauchhahn *F* zur Verbindung mit der Gasleitung und auf dem Ausgang trägt die Verschraubung einen Rohraufsatz, an welchem sowohl ein durch Mikrometerschraube fein einstellbarer Ausgangshahn *H*, als auch ein Manometer *J* zur Ablesung des Druckes hinter dem Gasmesser angebracht ist. Die Ausströmung erfolgt entweder durch eine oberhalb des Manometers befindliche, für gewöhnlich mit einer

Kapsel *K* verschlossene Brennertülle, auf welcher der etwa auf seinen Verbrauch zu prüfende Brenner direct aufgeschraubt werden kann, oder durch eine Schlauchtülle *L* zu anderweitiger

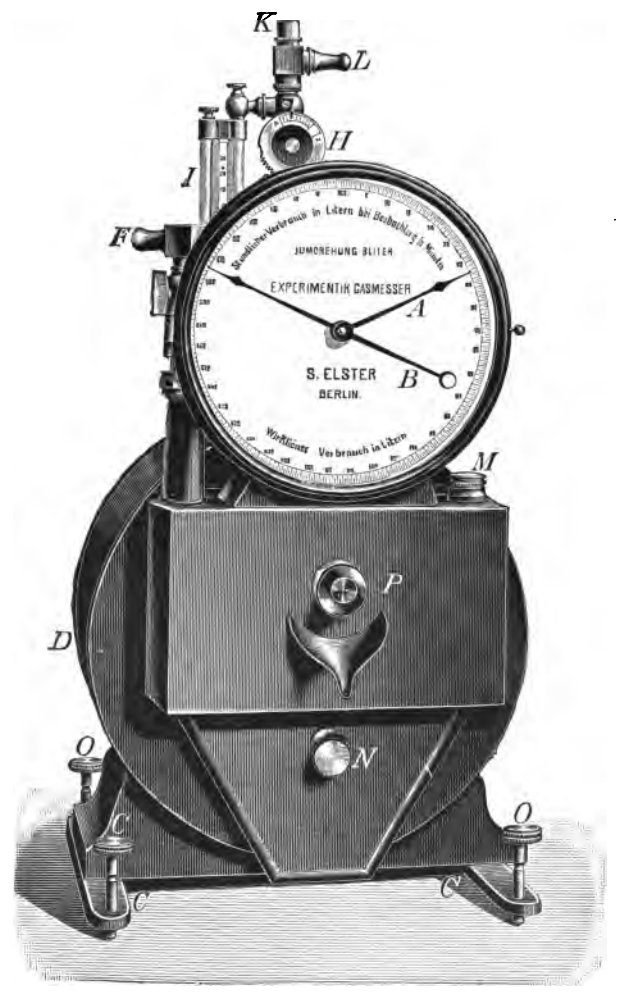


Fig. 40.

Verwendung. Die richtige Füllung des Messers erfolgt durch Eingiessen von Wasser in die hinter dem Zifferblatt angebrachte Füllschraube *M* bis zum Abfliessen des überflüssigen Wassers aus der an der Vorderseite des Gehäuses sitzenden Ablassschraube *P*.

Behufs genauerer Einstellung des richtigen Messzustandes wird der Gasmesser mit 4 Horizontal-Stellschrauben *O* an den

Fussschienen *C* und einer Dosenlibelle auf dem Gehäuse versehen. Zugleich damit wird an den dergestalt besser ausgestatteten Apparaten noch eine Ausrückung des schnellen Zeigers und ein Glockensignal angebracht, welches nach dem Durchgang je eines Liters einen Schlag giebt.

Für exakte Zwecke wird den Experimentirgasmessern auch noch je ein Thermometer für das Füllungswasser und das gemessene Gas beigegeben.

Ferner kann für Dauerversuche eine Erweiterung des Zählwerks vorgenommen werden, um mit demselben grössere Durchgangsmengen festzustellen. Es befinden sich dann auf dem grossen Zifferblatte noch mehrere kleinere, welche die 10-, 100- und 1000fachen der vom kleinen Zeiger angegebenen Einheit bestimmen lassen.

Handelt es sich endlich, wie das in physiologischen Laboratorien nicht selten der Fall, um die Registrirung gewisser Durchgangsmengen an Gas (Luft), so bewirkt man diese mit Benutzung der Zeigerumdrehungen durch die Anbringung eines elektrischen Contacts.

Bei den Berliner Gaswerken bedient man sich des sogenannten fünfflammigen Experimentirgasmessers, welcher im Maximum 500 l Gas in der Stunde durchlässt. Man kann jedoch bei demselben den Gasdurchgang auf 10 l stündlich abmindern, ohne dass die Genauigkeit der Ablesung leidet. Derartige Gasmesser haben 36 cm Höhe bei 33 cm Länge; die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1 %, so dass also der Fehler nach der einen wie nach der anderen Seite hin zwar 1 % erreichen kann, in Wirklichkeit aber 0,1 % meist nicht überschreitet. Es sind dies im Ganzen sehr brauchbare Instrumente; der Prüfung durch die Aichungsbehörde unterliegen dieselben in der Regel zwar nicht, doch werden sie vom Fabrikanten nur dann abgegeben, wenn sie beim Durchgange von 200 l Gas weniger als $^1/_4$ % Abweichung zeigen.

Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen gleicher Art, welche die Bestimmung eines in untergeordneter Menge in einem Gase auftretenden Bestandtheils zum Zweck haben, wie z. B. bei der Ammoniakbestimmung im Leuchtgase, empfiehlt es sich, immer unter möglichst gleichen Verhältnissen zu arbeiten, am besten also auch für jede Untersuchung dasselbe Gasvolumen zu verwenden. Man regelt in solchem Falle den Gasaustritt

durch einen Hahn mit Mikrometerschraube; da aber die anzuwendende Gasmenge gewöhnlich eine grosse und demgemäss auch die Zeitdauer der Untersuchung eine beträchtliche ist, so kann es nur erwünscht sein, eine Gasuhr zu besitzen, welche, nachdem die erforderliche Gasmenge durchpassirt ist, den Gasstrom ohne Gegenwart des Experimentators selbstthätig absperrt. Eine derartige Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung, welche sich nach 100 l Gasdurchgang mittelst eines vom Zeiger ausgelösten Winkelhebels schliesst, ist von Tieftrunk[1]) beschrieben worden.

Unbedingt zuverlässig sind Gasuhren nie, doch geben sie sehr brauchbare Annäherungszahlen, insbesondere dann, wenn man sich damit begnügt, am Zeigerwerk und Zifferblatt nur die Trommelumgänge abzulesen, ohne gleichzeitig auch die Angabe des durchgegangenen Gasvolumens zu fordern. Eine derartig beschränkte, aber dafür um so richtigere Beobachtung gestatten die Gasuhren mit arbiträrer Theilung des Zifferblattes (Fig. 41), wie sie in physiologischen Instituten Anwendung finden und von L. A. Riedinger in Augsburg in bewährter Ausführung geliefert werden. Diesen Gasuhren kommt ein Durchgangsmaximum von 500 bis 600 l Gas pro Stunde zu. Ihr Zifferblatt trägt zwei Zeiger, von denen der kleinere, die Unterabtheilungen angebende, fest mit der Trommelachse verbunden ist, sich also mit dieser bewegen muss. Die Uebersetzung ist derart, dass dieser Zeiger 100 Touren machen muss, bevor der zweite, grössere, einen Umgang zurückgelegt hat. Der Trommelinhalt beträgt 2,5 l; dem gleichen Gasvolumen entspricht ein Umgang des kleinen oder $^1/_{100}$ Umgang des grossen Zeigers. Das Zifferblatt hat zwei Kreistheilungen. Der äussere Kreis ist in 100 Theile getheilt, die von 5 zu 5 numerirt sind; auf ihm giebt



Fig. 41.

$^1/_1$ Umgang des grossen Zeigers 250 l,
$^1/_{100}$ „ „ „ „ 2,5 l

[1]) Tieftrunk, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl., 1876, V. Beil., XXXIX; Cl. Winkler, Anleit. z. chem. Unters. d. Industrie-Gase, Bd. II, S. 95.

an. Der innere Kreis ist in $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{250}$ getheilt und die Theilstriche sind durch verschiedene Länge markirt. Der fünfte Theil der kleinsten Abstände, entsprechend $^1/_{1250}$ des gesammten inneren Kreises, lässt sich noch mit hinlänglicher Sicherheit schätzen.

Demnach entspricht:

1 Umgang des grossen Zeigers . . .	250000	ccm
1 Umgang des kleinen Zeigers . . .	2500	„
$^1/_{10}$ desselben (längster Theilstrich) . .	250	„
$^1/_{50}$ „ (mittler Theilstrich) . .	50	„
$^1/_{250}$ „ (kleinster Theilstrich) . .	10	„
$^1/_{1250}$ „ (zu schätzen)	2	„

Um sich des richtigen Ganges einer Gasuhr zu vergewissern, muss man dieselbe der Aichung unterwerfen. Diese kann dadurch erfolgen, dass man bei constanter Temperatur mit Hilfe eines mit Manometer versehenen grossen Aspirators wiederholt verschiedene Mengen Luft durch die Gasuhr hindurchführt und das ausgeflossene Wasser in Literkolben auffängt. Sein Volumen entspricht demjenigen der angewendeten Luft, sofern das Manometer beim Beginn wie am Ende des Versuchs Gleichgewichtsstand zeigt.

2. Titrimetrische Bestimmung.

Die nach dem Gesetze der Stöchiometrie verlaufende Reaction, welche manche Gase beim Zusammentreffen mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten herbeizuführen vermögen und welche sich in der Bildung eines Niederschlags, im Eintritt einer Farbwandlung u. a. m. zu äussern pflegt, lässt sich bisweilen zur quantitativen Bestimmung des fraglichen Gases benutzen. Wo immer möglich, macht man diese Bestimmung zu einer titrimetrischen, und zwar verwendet man dabei Maassflüssigkeiten, deren chemischer Wirkungswerth nicht auf das Gewicht, sondern auf das Volumen des zu bestimmenden Gases bezogen ist. Als Normallösung ist diejenige Titerflüssigkeit zu betrachten, von welcher 1 ccm genau 1 ccm des von ihr aufzunehmenden Gases chemisch zu binden vermag, wobei vorausgesetzt ist, dass dieses Gas sich im Normalzustande, also unter einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule, einer Temperatur von 0° und im trockenen Zustande befinde. Durch decimale Verdünnung der Normallösung erhält man die Zehntelnormallösung, von welcher 1 ccm

0,1 ccm des Gases entspricht. Erfolgt die Bestimmung eines Gases nicht direct, sondern auf dem Wege des Rücktitrirens, so bedarf man zweier Maassflüssigkeiten, die, wenn normal, natürlich gleichwerthig sind; sollte bei der einen oder anderen derselben die Einstellung auf normal aus practischen Gründen nicht gut möglich sein, so begnügt man sich damit, den gegenseitigen Wirkungswerth beider festzustellen.



Fig. 42.

Die titrimetrische Bestimmung eines Gases kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden:

A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens.

Bei dieser Art der Bestimmung erfolgt die Abmessung des zu untersuchenden Gases gewöhnlich in einer Flasche von bekanntem Inhalte (Fig. 42), die im Halse eine Marke trägt, bis zu welcher der den Verschluss bildende Kautschukpfropfen gerade eingeschoben wird. Letzterer ist mit zwei Durchbohrungen versehen, in welche man für gewöhnlich oben entweder knopfartig verdickte oder rechtwinkelig abgebogene Glasstabverschlüsse einsetzt, doch haben dieselben auch die zum Füllen der Flasche nöthigen Gasleitungsröhren oder beim Titriren die Pipetten- und Bürettenspitzen aufzunehmen. Durch schwaches Lüften der erwähnten Glasstabverschlüsse gelingt es leicht, einen etwaigen Ueberdruck innerhalb des Gefässes zu beseitigen oder das beim Einfliessen von Flüssigkeiten in die Flasche verdrängte Gas entweichen zu lassen, ohne dass deshalb ein eigentliches Oeffnen des Gefässes nöthig würde.

Soll nun dem in der Flasche abgesperrten Gase ein absorbirbarer Bestandtheil behufs gleichzeitiger Bestimmung entzogen werden, so führt man mittelst der Pipette ein genau gemessenes, überschüssiges Volumen der titrirten Absorptionsflüssigkeit (Normallösung) ein, während man gleichzeitig die erwähnte Lüftung vornimmt, also ein dem Volumen der einge-

flossenen Flüssigkeit gleiches Volumen Gas entweichen lässt. Letzteres ist dann vom ursprünglich angewendeten Gasvolumen in Abzug zu bringen.

Nach genügender, durch Umschwenken erleichterter Berührung des Gases mit der Flüssigkeit wird der verbliebene Ueberschuss des Absorptionsmittels durch Rücktitriren bestimmt; die Differenz zwischen beiden Flüssigkeitsvolumina ergiebt, wenn man mit Normallösungen arbeitet, unmittelbar das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils im Normalzustande.

Auf gleichem Principe beruhen diejenigen Bestimmungsmethoden, bei deren Ausführung man das zu untersuchende Gas in der Gasuhr zur Abmessung bringt und es sodann durch ein hinter dieser aufgestelltes Absorptionsgefäss leitet, welches man mit einem gemessenen Ueberschuss titrirter Absorptionsflüssigkeit beschickt hat.

B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes.

Bei Bestimmungen dieser Art passirt das zu untersuchende Gas zuerst einen Absorptionsapparat, welcher ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit (Normallösung) enthält, und hierauf erst die Messvorrichtung, durch welche das Volumen des nichtabsorbirbaren Theiles des Gases ermittelt wird. Die Summe beider Beträge, des durch Titrirung gefundenen und des direct gemessenen, entspricht dem Gesammtvolumen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Man kann hierbei entweder wie unter A. (S. 52) beschrieben verfahren, indem man einen gemessenen Ueberschuss an Absorptionsflüssigkeit anwendet und denselben hinterher durch Rücktitriren ermittelt, oder aber man kann die Menge des Absorptionsmittels beschränken, das Durchleiten des Gases aber solange fortzetzen, bis eine sichtbare Reaction, z. B. eine Farbwandlung, eintritt, welche den vollkommenen Verbrauch des Absorptionsmittels bekundet. Im ersten Falle ist die Titrirung eine indirecte, im zweiten eine directe.

Das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasbestandtheils wird durch eine Messvorrichtung ermittelt, welche sich an das Absorptionsgefäss anschliesst, und die entweder mit einem Saugapparat in Verbindung steht oder selbst als solcher fungirt. Je nach der Grösse des zu messenden Gasvolumens und der zu

erzielenden Genauigkeit verwendet man als Messvorrichtung eine Gasuhr oder einen Aspirator mit Wasserfüllung oder eine Kautschukpumpe, die bei jedem Spiele ein bestimmtes, sich annähernd gleichbleibendes Gasvolumen ansaugt. Erfolgt die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils durch Rücktitriren, wendet man also einen gemessenen Ueberschuss des Absorptionsmittels an, so kann der Versuch solange fortgesetzt werden, bis der nichtabsorbirbare Theil eine bestimmte, runde Zahl an Volumeneinheiten erreicht hat, d. h. man kann sich zur Messung des letzteren einer Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung oder eines Aspirators mit ein- für allemal bekannter Wasserfüllung bedienen, welche letztere in solchem Falle vollständig zum Ausfluss gebracht wird. Es bildet dann der nichtabsorbirbare Theil des untersuchten Gases die constante, der absorbirbare aber die variable Grösse.

Soll dagegen die Titrirung eine directe sein, so ist umgekehrt das Volumen des absorbirbaren Gasbestandtheils durch das angewendete Volumen Titerflüssigkeit gegeben, während dasjenige des nichtabsorbirbaren Theiles zur variablen Grösse wird. Man bestimmt letzteres durch Ablesung an der Gasuhr, durch die Zahl der Pumpenspiele oder durch Messung des aus dem Aspirator abgeflossenen und in einem mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glascylinder aufgefangenen Wassers.

Bei den unter A. und B. verzeichneten Bestimmungsweisen wird der absorbirbare Gasbestandtheil im Normalzustande, der nichtabsorbirbare aber beim Druck und der Temperatur der Atmosphäre, sowie im feuchten Zustande gemessen. Es darf nun, wenn das Ergebniss richtig ausfallen soll, nicht unterlassen werden, beide Volumina auf gleiche Verhältnisse umzurechnen, wobei es belanglos ist, ob man sich für das corrigirte oder das uncorrigirte Volumen entscheidet. Ueblich ist es, die Umrechnung auf ersteres vorzunehmen.

3. Gewichtsbestimmung.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Ermittelung eines Gasvolumens durch Bestimmung seines Gewichtes setzt ebenfalls die vorherige Absorption des Gases und Ueberführung desselben in eine feste oder flüssige wägbare Verbindung voraus. Es findet diese Art der Bestimmung verhältnissmässig beschränkte Anwendung; man be-

dient sich derselben insbesondere in solchen Fällen, wo Gasbestandtheile, die in minimaler Menge vorhanden sind, ermittelt werden sollen. Die Absorption des zu bestimmenden Gasbestandtheils und die Messung der Gasvolumina erfolgt genau so, wie es bei der titrimetrischen Bestimmung der Gase, 2. A. und B. (S. 52 und 53) beschrieben worden ist, und sofern es nicht genügt, die blosse Gewichtszunahme des Absorptionsapparates festzustellen, bringt man den absorbirten Gasbestandtheil in Gestalt einer unlöslichen Verbindung, eines Niederschlags, zur Abscheidung und schliesslich zur Wägung.

B. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasgemengen lässt in vielen Fällen einen Rückschluss auf deren Zusammensetzung zu und steht z. B. bei der Leuchtgasfabrikation, die ja in den verschiedenen Perioden des Destillationsprocesses sehr verschiedene Producte liefert, allgemein in Anwendung. Möglicherweise würde sie sich auch, was bis jetzt noch nicht geschehen ist, für die Beurtheilung der Beschaffenheit anderer Gasgemenge, z. B. der Verbrennungsgase, Röstgase u. a. m., verwerthen lassen. Für technische Untersuchungen solcher Art kommen namentlich zwei Methoden in Betracht, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases durch Messung seiner Ausströmungsgeschwindigkeit.

Das Gewicht zweier Gase, die unter gleichen Verhältnissen aus einer Oeffnung ausströmen, steht in annähernd demselben Verhältniss, wie die Quadrate der Ausströmungszeiten. Hat ein Gas vom specifischen Gewichte s die Ausströmungszeit t und ein anderes vom specifischen Gewichte s_1 die Ausströmungszeit t_1, so ist die Relation zwischen der Ausflusszeit und dem specifischen Gewicht ausgedrückt durch:

$$\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Wählt man als Vergleichsobject atmosphärische Luft mit dem specifischen Gewichte $s = 1$, so ergiebt sich das specifische Gewicht des anderen Gases aus der Formel

$$s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}.$$

Dieses Princip ist zuerst von R. Bunsen[1]) zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase verwendet worden; N. H. Schilling[2]) hat später einen bequemen Apparat zusammengestellt, der zwar in erster Linie dazu bestimmt ist, das specifische Gewicht des Leuchtgases zu ermitteln, der sich aber auch für alle anderen in Wasser wenig löslichen Gase und Gasgemische benutzen lässt.



Fig. 43.

N. H. Schilling's Apparat zur Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen (Fig. 43) besteht aus einer cylindrischen Glasröhre *A* von 40 mm innerem Durchmesser und 450 mm Länge. Das obere Ende derselben ist in einen Messingdeckel eingekittet, durch welchen das Einströmungsrohr *a* einmündet und der in seiner Mitte das Ausströmungsrohr *b* trägt, während zugleich ein Thermometer durch ihn hindurchgeht und mit seinem unteren Ende in denselben hineinreicht. Das Einströmungsrohr *a* ist ein Messingrohr von 3 mm lichter Weite, oben umgebogen und mit einem Hahn versehen. Es wird durch einen Gummischlauch mit der Gasquelle in Verbindung gesetzt. Das Ausströmungsrohr *b* ist 12 mm weit und oben mittelst einer Platte von Platinblech geschlossen. Im Centrum dieser Platte befindet sich eine mittelst einer sehr feinen Nadel hergestellte und nachher ausgehämmerte Oeffnung, welche dem Gase als Ausströmungsöffnung dient. Das Rohr hat einen Hahn, durch welchen der Cylinder abgeschlossen, durch welchen ferner die

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 184.

[2]) N. H. Schilling, Handb. d. Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 100.

Verbindung zwischen dem Cylinder und der Ausströmungsöffnung hergestellt und durch den endlich die Verbindung des Cylinders mit der äusseren Luft bewirkt werden kann. *BB* ist ein cylinderförmiges Gefäss von 125 mm innerer Weite, welches so weit mit Wasser gefüllt wird, dass dieses bis nahe an den oberen Rand tritt, sobald der innere Cylinder, mit Luft oder Gas gefüllt, in dasselbe eingesenkt wird. Dieser Wasserstand ist durch eine Marke am Glase bezeichnet. Der innere Cylinder hat zwei ringsumlaufende Marken c und c_1, deren Entfernung voneinander 300 cm beträgt und von denen c_1 um 60 mm von dem unteren Rande des Cylinders entfernt ist.

Um mit Hilfe dieses Apparates die Ausströmungsgeschwindigkeit und damit das specifische Gewicht eines Gases zu bestimmen, muss man zunächst wissen, welche Zeitdauer nöthig ist, um ein im Cylinder *A* abgeschlossenes, durch die Marken c und c_1 begrenztes Luftvolumen durch die Durchbohrung der Platinplatte abströmen zu lassen. Man füllt das Gefäss *B* bis zur Marke mit Wasser und senkt sodann den mit atmosphärischer Luft gefüllten, unten offenen und mit einem gleichzeitig die Führung bildenden Metallfuss versehenen Cylinder *A* in vertikaler Stellung in dasselbe ein, wobei das Wasser zunächst noch unterhalb der Marke c_1 stehen bleibt. Nun öffnet man den Hahn am Ausflussrohr, damit soviel Luft durch die Oeffnung in der Platinplatte entweiche, bis der Wasserstand im Cylinder *A* genau mit der Marke c_1 zusammenfällt. Von diesem Augenblicke ab beginnt man eine Sekundenuhr oder ein Sekundenpendel zu beobachten und lässt nun in gleicher Weise solange Luft durch den geöffneten Hahn und die Platinplatte ausströmen, bis der Wasserstand im Cylinder *A* die obere Marke c erreicht hat, was nach Ablauf von etwa 4 Minuten der Fall sein wird. Die erforderliche Zeitdauer beobachtet man genau und notirt sie in Sekunden.

Um nun das specifische Gewicht des zu untersuchenden Gases zu bestimmen, verfährt man mit letzterem in ganz gleicher Weise. Durch den Hahn *a* füllt man den Cylinder, ihn vorübergehend im Sperrwasser emporhebend, mit dem Gase, entleert ihn wieder durch den Hahn *b*, indem man denselben in directe Communication mit der äusseren Luft setzt, und wiederholt dieses Füllen und Entleeren mehrmals, bis man vollkommener Verdrängung der im Cylinder enthaltenen Luft sicher ist. Dann

stellt man auf die Marke c_1 ein und bewirkt wie oben das Ausströmen des Gases durch die Oeffnung der Platinplatte, bis der Flüssigkeitsstand die Marke c erreicht hat. Die hierzu erforderliche Zeit wird wiederum, in Sekunden ausgedrückt, notirt.

Angenommen, man habe den vorbeschriebenen Versuch vergleichsweise mit atmosphärischer Luft und mit Kohlensäuregas gemacht und es habe die Ausströmungszeit betragen bei

Luft . . . . 285 Sekunden (t),
Kohlensäure . 360 „ (t_1),

so wäre, gemäss obiger Formel,

$$s_1 = \frac{t_1^2}{t^2} = \frac{129600}{81225} = 1{,}596.$$

Das gefundene specifische Gewicht entspricht somit demjenigen der reinen Kohlensäure, d. h. das verwendete Gas enthielt 100% CO_2.

Angenommen nun, man habe in gleicher Weise ein Gemisch von Luft und Kohlensäure zu untersuchen, um aus seinem specifischen Gewichte dessen Kohlensäuregehalt ableiten zu können. Die Ausströmungszeit soll gefunden worden sein bei

Luft . . . . . 285 Sekunden (t),
Gasgemenge . . . 305 „ (t_1),

so ist

$$s_1 = \frac{t_1^2}{t^2} = \frac{93025}{81225} = 1{,}145.$$

Bezeichnet man die Differenz zwischen den specifischen Gewichten von Kohlensäure und Luft mit d, diejenige zwischen den specifischen Gewichten des untersuchten Luft-Kohlensäuregemisches und der Luft mit d_1, so entspricht

$$\frac{d_1 \,.\, 100}{d}$$

dem Gehalte des untersuchten Gases an Kohlensäure, also im vorliegenden Falle

$$\frac{d_1 \,.\, 100}{d} = \frac{(1{,}145 - 1{,}000) \,.\, 100}{1{,}596 - 1{,}000} = 24{,}3 \text{ Vol.-Proc. } CO_2.$$

b) Bestimmung des specifischen Gewichts eines Gases durch directe Wägung desselben unter Anwendung der Gaswage. — Densimetrische Methode der Gasanalyse.

Zur directen Wägung von Gasen bedient man sich der patentirten Gaswage von Friedrich Lux[1]) in Ludwigshafen

[1]) Friedrich Lux, Die Gaswage, Ludwigshafen am Rhein, 1887.

am Rhein (Fig. 44). Dieselbe besteht aus einem Wagebalken, dessen einer Schenkel durch ein Gaszuleitungsrohr gebildet wird, mit dessen Hilfe sich von der Achse aus eine dasselbe umschliessende Glaskugel von 2 l Inhalt füllen lässt, während der andere Schenkel in einen mit Gegengewicht beschwerten, gegen eine Scala gerichteten Zeiger ausläuft. Die Einrichtung ist so getroffen, dass das zu wägende Gas der Glaskugel durch einen Schlauch stetig zugeführt werden und durch einen zweiten eben so stetig aus derselben abströmen kann. Nimmt der Wagebalken bei Füllung der Kugel mit gewöhnlicher Luft eine beliebige, bestimmte Stellung ein, die man durch geeignete Verschiebung des

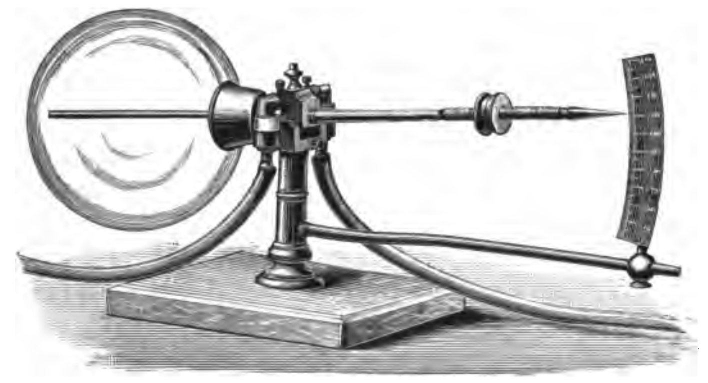


Fig. 44.

Gegengewichtes auf den Theilstrich 1 der Scala fixiren kann, so wird bei Eintritt eines schwereren Gases in die Kugel dieser Theil des Wagebalkens schwerer werden und daher sinken, bei Eintritt eines leichteren Gases aber leichter werden und deshalb steigen, während der Zeiger die umgekehrte Bewegung macht und die eingetretene Gewichtsdifferenz an der Scala direct abzulesen gestattet.

Die Lux'sche Gaswage dient gleich dem Schilling'schen Apparate zur Zeit hauptsächlich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Leuchtgases, könnte aber vielleicht auch in solchen Fällen Anwendung finden, wo es sich darum handelt, die Beschaffenheit anderer Gasgemenge, z. B. diejenige von Verbrennungsgasen, Röstgasen, Kalkofengasen, durch das specifische Gewicht zu controliren, um solchergestalt einen Rückschluss auf den Verlauf des Betriebes, dem sie entstammen, zu gewinnen. In solchem Falle müsste ein continuirliches Durchsaugen des

fraglichen Gases durch den Glasballon der Gaswage herbeigeführt werden und es würden sich dann erhebliche Betriebsunregelmässigkeiten sofort durch den veränderten Zeigerstand verrathen. Natürlich müsste vorher der den günstigsten Betriebsverhältnissen entsprechende Zeigerstand ein- für allemal festgestellt werden und man erhielte auf solche Weise eine Controle, die, selbst wenn sie nicht zur Ziffer gebracht würde, sich in gewissen Fällen als bequem und zweckmässig erweisen könnte.

Weniger aussichtsvoll erscheint die von Friedrich Lux in Anregung gebrachte densimetrische Methode der Gasanalyse, die auf der Thatsache fusst, dass das specifische Gewicht eines Gasgemenges Veränderung erfährt, sobald letzterem ein Gasbestandtheil auf irgend eine Weise, z. B. auf dem Wege der Absorption, entzogen wird. Bezeichnet man mit s_1 das specifische Gewicht des zu untersuchenden Gasgemenges, mit s_2 dasjenige des daraus entfernten Gasbestandtheils, mit s_3 dasjenige des Gasrestes, so ist $s_1 = x\, s_2 + (1 - x)\, s_3$, und daraus ergiebt sich die Menge des entfernten Gases zu

$$x = \frac{s_1 - s_3}{s_2 - s_3}.$$

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt derart, dass man das zu untersuchende Gas zunächst eine Gaswage, dann, zur Entziehung eines Gasbestandtheils, einen Absorptionsapparat, dann wieder eine Gaswage u. s. f. passiren lässt und die abgelesenen specifischen Gewichte in vorstehende Gleichung einsetzt.

Angenommen, es würde ein Röstgas von der Zusammensetzung

7	Vol.-Proc.	SO_2
10	„ „	O
83	„ „	N

der densimetrischen Untersuchung unterworfen. In diesem Falle würde das specifische Gewicht des Gases $s_1 = 1{,}0726$ sein, denn es wiegen im Normalzustande gedacht:

7 l SO_2	= 2,8627 . 7	=	20,04 g
10 „ O	= 1,4300 . 10	=	14,30 „
83 „ N	= 1,2562 . 83	=	104,26 „
100 l Röstgas		=	138,60 g,
oder 1 l Röstgas			1,3860 g,
dagegen 1 l Luft			1,2922 g.

Folglich specifisches Gewicht des Röstgases

$$s_1 = \frac{1,3860}{1,2922} = 1,0726.$$

Nachdem das specifische Gewicht s_1 mit Hilfe der ersten Gaswage ermittelt worden ist, führt man das Gas durch einen mit Kalilauge beschickten Absorptionsapparat, in welchem die schweflige Säure, deren specifisches Gewicht ($s_2 = 2,2113$) bekannt ist, zur Rückhaltung gelangt. Der nichtabsorbirbare, aus Sauerstoff und Stickstoff bestehende Gasrest tritt in eine zweite Gaswage über, welche sein specifisches Gewicht s_3 angiebt. Da dieser Gasrest aus

10 Vol. O
83 „ N
93 Vol.

oder, auf 100 Vol.-Proc. und Liter berechnet, aus

10,75 l O
89,25 „ N
100,00 l

besteht, so berechnet sich sein specifisches Gewicht, wie folgt:

10,75 l O	$= 1,4300 \,.\, 10,75 =$	15,37 g
89,25 „ N	$= 1,2562 \,.\, 89,25 =$	112,12 „
100,00 l Gasrest	$=$	127,49 g.

1 l Gasrest = 1,2749 g
1 „ Luft = 1,2922 „

Also specifisches Gewicht des Gasrestes

$$s_3 = \frac{1,2749}{1,2922} = 0,9866.$$

Es ist demnach:

$$s_1 = 1,0726$$
$$s_2 = 2,2113$$
$$s_3 = 0,9866.$$

Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so ergiebt sich, dass 1 Vol. Gas enthält:

$$x = \frac{1,0726 - 0,9866}{2,2113 - 0,9866} = 0,07 \text{ Vol. } SO_2,$$

dass also in dem untersuchten Röstgase 7 Vol.-Proc. SO_2 enthalten gewesen waren.

Auf gleichem Principe, wie die Lux'sche Gaswage, beruht das namentlich zur Controle von Feuerungsanlagen bestimmte

Arndt'sche Oekonometer. (Zu beziehen von Jos. Wilckes in Köln, Holzmarkt 41.)

4. Einrichtung und Ausstattung des Arbeitslokals.

Durchaus nicht immer bildet ein regelrecht eingerichtetes Laboratorium die Arbeitsstätte Desjenigen, dem die Durchführung von Gasuntersuchungen für technische Zwecke obliegt. An den verschiedensten Punkten, in der Nähe von Oefen, Canälen und Schornsteinen, auf offenen Höfen, im freien Felde, ja unter der Erde kann er genöthigt sein, seine Apparate aufzustellen, um Gasproben wegzunehmen und sie womöglich gleich an Ort und Stelle zu untersuchen. Es scheint erklärlich, dass beim Arbeiten auf solchen fliegenden Stationen die Genauigkeit des Resultats durch die Ungunst der Verhältnisse erheblich beeinträchtigt werden kann, weil es unter Umständen ganz unmöglich ist, äussere störende Einflüsse fernzuhalten.

Anders im Laboratorium. Hier kann und muss für alle die Vorkehrungen Sorge getragen werden, welche ein nicht nur rasches und bequemes, sondern auch genaues Arbeiten möglich machen, und in gewissem, mehr oder minder weitgehendem Grade werden sich diese auch auf interimistische Verhältnisse übertragen lassen.

Als Arbeitsraum wähle man ein Zimmer, welches möglichst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Seine Mauern sollen starkwandig und der Bestrahlung durch die Sonne nicht zu sehr ausgesetzt sein, die Fenster sollen viel Licht geben und thunlichst nach Norden liegen. Soweit dasselbe geheizt werden muss, empfiehlt es sich, zur Heizung einen Regulirofen anzuwenden und diesen schon am Abend anzuzünden, damit über Nacht eine gleichmässige Durchwärmung des Raumes und der darin befindlichen Gegenstände eintritt und tagsüber die störende Einwirkung strahlender Wärme nach Möglichkeit vermieden wird. W. Hempel empfiehlt, die Heizung dadurch zu bewerkstelligen, dass man, vom kältesten Punkte des Arbeitsraumes ausgehend, ein dünnwandiges eisernes Ofenrohr in der Mitte des Zimmers den Fussboden entlang legt, es dann an der Wand in die Höhe führt und nahe der Decke nach aussen münden lässt. Die Erwärmung bewirkt man durch zwei am Anfang dieses Rohres befindliche Gasbrenner; im aufwärts gerichteten

Rohrtheile bringt man ein Lockflämmchen an. Das Rohr besteht zweckmässig nur soweit aus Eisenblech, als es handwarm wird, der übrige Theil kann aus Pappe hergestellt werden, die gegen die Verbrennungsproducte des Leuchtgases minder empfindlich ist, als das Eisen. Es genügt eine solche Vorrichtung zur Heizung eines Zimmers von 60 cbm Inhalt.

Die Temperatur der Apparate, Reagentien, Sperr- und Absorptionsflüssigkeiten soll mit derjenigen des Arbeitsraumes übereinstimmen, weshalb man sie in demselben und nicht in einem gesonderten Lokale aufbewahrt. Um überall gleichmässig temperirtes Sperrwasser zur Verfügung zu haben, bringt man etwa 1,5 m über Tischhöhe in entsprechenden Abständen an der Wand Consolen an, auf welchen sich Glasflaschen oder lackirte Blechgefässe befinden, die stetig mit destillirtem oder mit reinem, klarem Brunnenwasser gefüllt erhalten werden. Dieselben haben am Boden eine Tubulatur, die zur Aufnahme eines Kautschukpfropfens mit nicht zu engem, rechtwinkelig nach unten gebogenem Glasrohr dient, an welches sich ein auf den Arbeitstisch herabhängender Gummischlauch anschliesst, der ein gläsernes Mundstück und dicht darüber einen kräftigen Quetschhahn trägt. Während des Nichtgebrauches stellt man das Mundstück in einen kleinen, an die Wand befestigten Glasnapf, wodurch das Hin- und Herschwanken des Schlauches und das Abtropfen von Wasser vermieden wird.

Die Arbeitstische sind mit Schubkästen versehen, in welchen die erforderlichen Vorräthe an Kautschukschlauch von verschiedener Weite, an Glas-, Capillar-, Verbrennungsröhren, T- und Verbindungsstücken, Quetschhähnen, Reagenzpapieren u. dgl. m. aufbewahrt werden. Einzelne kleine Tische umgiebt man mit einer ringsum laufenden, abgeschrägten Holzleiste, lässt sie nach der Mitte zu abfallen und schneidet am tiefsten Punkte eine kreisrunde Oeffnung ein, in welche ein Glastrichter mit Abfallrohr eingesetzt wird. Hierauf belegt man die Tischplatte mit dünnem Bleiblech, schneidet über dem Trichter eine Abflussöffnung in dasselbe und legt es gleichmässig an die innere Trichterwandung an. In gleicher Weise wird es an der äusseren Begrenzung der Holzseite umgefalzt. Derartig vorgerichteter Tische bedient man sich beim Arbeiten mit ätzenden Flüssigkeiten, die man dann ohne Weiteres abfliessen lassen und durch Nachspülen mit Wasser beseitigen kann.

Das Laboratorium muss mit Wasserleitung zum Füllen der Standgefässe, Gasometer und Aspiratoren, sowie zum Betriebe der hydraulischen Saugvorrichtungen und mit Wascheinrichtung zum Reinigen der Apparate versehen sein. Durch das Arbeitszimmer läuft ferner eine Leuchtgasleitung, von der sich an geeigneten Stellen Hähne verschiedenen Kalibers abzweigen. Die kleineren derselben liefern das Gas zur Erhitzung der Verbrennungscapillaren, die grösseren speisen die den Verbrennungsöfen zugehörigen Brenner. Im Laboratorium der Freiberger Bergakademie befindet sich auch eine Leitung für die zu Uebungsarbeiten bestimmten Gasgemische, welche in grossen, 150 l fassenden Gasometern aufbewahrt und den einzelnen Arbeitsplätzen zugeführt werden. Ebenso ist eine Luftleitung vorhanden, welche in bequemer Weise die zum Auswaschen der Verbrennungs- und Absorptionsapparate erforderliche, dem Freien zu entnehmende Luft liefert. Laboratoriumsluft ist namentlich ihres oft sehr merkbaren Gehaltes an Leuchtgas halber nicht zu brauchen.

Barometer, Thermometer, Correctionsapparat, sowie das für genauere Ablesungen erforderliche Kathetometer müssen ebenfalls geeignete Aufstellung, letzteres am besten solche auf einem gemauerten Pfeiler, finden.

Ausser Mess-, Absorptions- und Verbrennungsapparaten verschiedener Construction, galvanischer Batterie oder anderer Einrichtung zur Elektricitätserzeugung, wie Thermosäule und Accumulator, Inductionsapparat, Aufbewahrungsgefässen für Reagentien, Absorptions- und Titerflüssigkeiten, müssen endlich in ausreichender Menge und Auswahl Büretten, Pipetten, Messkolben, graduirte Cylinder, überhaupt alle die Gegenstände vorhanden sein, deren man zur Ausführung titrimetrischer Arbeiten bedarf. Häufig benutzte oder veränderliche Titerflüssigkeiten bringt man am besten in einer Zu- und Abflussbürette zur Abmessung, welche nebst der zugehörigen Vorrathsflasche ein- für allemal aufgestellt worden ist und welche man erforderlichenfalls mit Schwimmer versehen kann[1]).

---

[1]) Vergl. Cl. Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse, 2. Aufl., Freiberg 1898, S. 16.

Dritter Abschnitt.

Apparate und Methoden zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen.

I. Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen.

Gasförmige Untersuchungsobjecte, insbesondere diejenigen, welche die Grossindustrie liefert, bestehen durchaus nicht immer aus reinen Gasen, vielmehr sind ihnen häufig Substanzen von anderem Aggregatzustand beigemengt, welche von ihnen mechanisch mit fortgeführt wurden und die durch Ruhe, Filtration oder Waschung zur Zurückhaltuug gebracht werden können. Diese Beimengungen treten theils in fester, theils in flüssiger Gestalt auf, letzterenfalls immer mehr oder minder in verdampftem Zustande.

Obwohl die Gegenwart solcher Stoffe in einem Gase in vielen Fällen ohne merkbaren Einfluss auf dessen Volumen und deshalb auch auf das Ergebniss der gasvolumetrischen Analyse ist, kann es doch wünschenswerth sein, sie daraus zu entfernen und gleichzeitig ihrer Menge nach zu bestimmen. Entfernung wie Bestimmung pflegt man mit der Wegnahme der Gasprobe zu verbinden, welcher dann selbstverständlich die Messung des abgesaugten Gases folgen muss. Macht sich, wie das häufig der Fall ist, eigens zu diesem Zwecke die Anwendung eines verhältnissmässig grossen Gasvolumens nöthig, so ermittelt man dieses entweder mit Hilfe eines Gasmessers oder eines Aspirators, letzterenfalls durch Messung der aus diesem ausgeflossenen Wassermenge. Der Gasmesser nebst der zugehörigen Saugvorrichtung oder der Aspirator bilden dann immer den Schluss des Bestimmungsapparates.

Feste Beimengungen bestehen vielfach, wie bei den sogenannten Rauchgasen, nur aus Russ, in anderen Fällen aus

Staub, welcher letztere je nach Ursprung die verschiedenste Zusammensetzung haben kann, wie z. B. Erz-, Metall-, Farbenstaub, oder Hadern-, Mehl-, Kohlen-, Schiesspulverstaub, oder Flugstaub aus Röst- und Gichtgasen, in welchem Oxyde, Sulfide, Sulfate, Chloride, wohl auch Jodide verschiedener Metalle aufzutreten pflegen.

Die Menge des in einem Gase enthaltenen Staubes kann natürlich ausserordentlich wechseln. So fand z. B. Josef Fodor in der freien Stadtluft von Budapest, 5 m über dem Strassenniveau pro cbm

im Winter	0,00024 g Staub,
„ Frühling	0,00035 „ „
„ Sommer	0,00055 „ „
„ Herbst	0,00043 „ „ .

Die Stadtluft von Paris enthält nach Tissandier in 1 cbm

nach achttägiger Trockenheit	0,0230 g Staub,
„ starkem Regen	0,0060 „ „ .

W. Hesse fand in je 1 cbm

Luft aus einer Wohn- und Kinderstube	0,0016 g Staub,
„ „ dem Hadernsaal einer Papierfabrik	0,0229 „ „
„ „ „ Putzraum einer Eisengiesserei	0,1000 „ „

F. M. Stapff in 1 cbm

Luft aus dem Gotthardtunnel beim Bau desselben	0,375 bis 0,873 g Staub,

C. Stöckmann in 1 cbm

Hochofengas	1,900 g Staub,

E. Theisen in 1 cbm desselben

vor dem Waschen	3,340 g Staub,
nach dem Waschen	0,010 „ „

A. Scheurer-Kestner in 1 cbm Rauchgas von einer Steinkohlenfeuerung

bei lebhaftem Feuer	0,2209 g Kohlenstoff als Russ,
„ gedämpftem Feuer	0,9649 „ „ „ „

O. Krause in 1 cbm

Luft einer Phosphor-Zündholzfabrik	0,004 bis 0,005 g Phosphor.

Mit der Bestimmung des bleihaltigen Staubes in damit erfüllter Luft hat F. Blum[1]) sich beschäftigt.

---

[1]) Dr. med. F. Blum, Untersuchungen über Bleivergiftungen und ihre Verhütung in industriellen Betrieben, angestellt im Auftrage der Metallurgischen Gesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M. 1900, S. 9.

Man wird je nach dem Staubgehalte eines Gases wechselnde und bisweilen sehr beträchtliche Volumina des letzteren für die Bestimmung zu verwenden haben, insbesondere dann, wenn es sich nicht nur um die blosse Bestimmung des Staubgehaltes, sondern auch um die Gewinnung von genügendem Material für die hinterherige mikroskopische oder chemische Untersuchung des Staubes zum Zweck der Bemessung seiner Gesundheitsschädlichkeit, seines Werthes oder seiner sonstigen Eigenschaften, z. B. seiner Entzündlichkeit, handelt, welche letztere bekanntlich von Einfluss auf die Entstehung von Gruben- und Mühlenexplosionen ist.

Die Zurückhaltung des einem Gase staubförmig beigemengten festen Körpers erfolgt auf dem Wege der Filtration. Selbst die kleinsten Partikel, wie sie z. B. im Rauche in einer anfänglichen Grösse von nach L. J. Bodaszewsky nur 0,0002 bis 0,0030 mm auftreten, lassen sich bei geeignetem Filtrirmaterial und ausreichender Filtrirfläche aus einem nicht zu raschen Gasstrom absondern. Eine besonders wirksame Filtrirschicht bildet gekrempelte Baumwolle; wo diese, wie bei sauren Gasen, nicht anwendbar ist, benutzt man Schiessbaumwolle oder weiches, gekräuseltes, am besten böhmisches Glasgespinnst. Mit diesem Material füllt man ein gewöhnliches Chlorcalciumrohr, bringt dieses sodann in ein Luft- oder Wasserbad und trocknet seinen Inhalt bei 100°, während man einen Luftstrom hindurchsaugt so lange, bis das Gewicht sich nicht mehr verändert. Sodann schaltet man dieses Rohr zwischen Gasentnahmestelle und Aspirator oder Gasuhr ein, saugt je nach Beschaffenheit des Staubes langsamer oder schneller ein angemessenes, bis 1 cbm in 24 Stunden betragendes Gasvolumen hindurch, trocknet wieder bei 100° und ermittelt die eingetretene Gewichtszunahme. Die etwa erwünschte chemische Untersuchung des zurückgehaltenen, der Hauptsache nach an der Eintrittsstelle des Gases abgelagerten Staubes erfolgt nach den bekannten analytischen Methoden.

Die zur Aufsammlung des Kohlenstaubes in Schlagwettergruben und Wägung desselben in grubenfeuchtem Zustande dienenden Filtrirröhren, wie O. Brunck[1]) sie beschrieben hat, sind beiderseitig mit aufgeschliffenen Glaskappen versehen

---

[1]) O. Brunck, Die chemische Untersuchung der Grubenwetter, Freiberg 1900, S. 79.

und befinden sich in mit Korkplatten ausgekleideten Transportkästchen, deren Länge so bemessen ist, dass die Kappen nicht abfallen können.

Handelt es sich um die Bestimmung des Russgehaltes von Rauchgasen, so saugt man ein bekanntes Gasvolumen durch ein mit einer 20 cm langen Asbestschicht gefülltes Rohr aus strengflüssigem Glase, bewirkt hierauf die Verbrennung des abgelagerten Russes im Sauerstoffstrom und bringt nach dem bei der Elementaranalyse befolgten Verfahren die entstandene Kohlensäure in einem Kaliapparate zur Absorption und Wägung. Selbstverständlich hat man hierbei vor dem Kaliapparate ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

Eine colorimetrische Probe zur Bestimmung der durch den Russgehalt bedingten Rauchdichte der Schornsteingase, die auf der mehr oder minder erheblichen Graufärbung von als Filtrirmaterial dienender, hinterher mit einem sich stets gleichbleibenden Wasservolumen aufgeschüttelter Cellulose und Vergleichung derselben mit durch Tusche verschieden stark abgetöntem Papier beruht, ist von P. Fritzsche[1]) angegeben worden.

Nach H. Wislicenus[2]) kann rauchverdächtige Waldluft durch Aufstellung von mit Rips bespannten Holzrahmen und vergleichende Ermittelung des Grades der nach einem gewissen Zeitraum an denselben wahrzunehmenden Berussung annähernd auf ihren Russgehalt untersucht werden. (Vergl. Gesammtacidität.)

In gasförmigen Heiz- und Leuchtmaterialien tritt als an sich fester, in diesem Fall jedoch verdampfter Nebenbestandtheil Naphtalin auf, für welches es zur Zeit noch an einer sicheren Bestimmungsmethode fehlt, dessen Menge aber nach Tieftrunk in engem Zusammenhange mit dem Ammoniakgehalte des Gases steht und mit diesem in allerdings unbekanntem Verhältnisse steigt und fällt, so dass das Ergebniss der Ammoniakbestimmung in solchen Gasen einen ungefähren Rückschluss auf deren Naphtalingehalt gestattet.

---

[1]) P. Fritzsche, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing., 1897, S. 885.

[2]) H. Wislicenus, Tharandter forstliches Jahrb., Bd. 48, S. 173 und Bericht d. Leipziger Tagebl. vom 4. Juli 1901 über die Versammlung des Sächs. Forstvereins in Eibenstock 1901. Vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem., 1901, S. 689.

Flüssige Beimengungen pflegen einem Gase zumeist in Dampfgestalt anzuhaften, können aber, wenn die Gasprobe heiss entnommen wird, in Folge der dabei eintretenden Abkühlung theilweise zur Condensation gelangen. Die Condensation ist nie so vollständig, dass sie die Bestimmung der verdichtbaren Substanz gestattete, vielmehr muss sie immer noch durch Absorption oder durch Waschung vervollständigt werden; die Menge des auf solche Weise zurückgehaltenen Gasbestandtheils wird sodann durch Wägung ermittelt.

Wasser bestimmt man durch Absorption in einem gewogenen Chlorcalciumrohr; ist das Gas ammoniakhaltig, so kann man mit bestem Erfolge das von Stass und neuerdings wieder von C. Frenzel[1]) empfohlene Trockenmittel verwenden, wie es durch Erhitzen eines Gemisches von 3 Gew.-Theilen Kupferpulver und 1 Gew.-Theil Kaliumnitrat in einem eisernen Tiegel bis zum starken Glühen erhalten wird.

Quecksilber, von dem beispielsweise in den Gasen des Hauptschornsteins der Quecksilberhütte in Idria nach F. Janda[2]) 0,00875 g im Cubikmeter enthalten sind, ermittelt man durch Einschaltung einer mit Blattgold gefüllten, gewogenen Röhre und Wiederholung der Wägung nach Durchgang eines bekannten grösseren Gasvolumens durch dieselbe.

Schwefelsäure, wie sie als solche oder als Schwefelsäureanhydrid neben schwefliger Säure in Röstgasen aufzutreten pflegt, bestimmt man durch Ermittelung der Gesammtsäure (s. d.) und Subtraction des vorhandenen, durch Titrirung gefundenen Betrages an schwefliger Säure.

Ueber die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs haben J. Biehringer[3]), Schmitz-Dumont[4]), A. Goldberg[5]) berichtet, doch haben die von ihnen empfohlenen Methoden in die Gasanalyse wohl noch keinen Eingang gefunden. Ebenso ist nicht bekannt geworden, ob Eiloart's[6]) Angabe, derzufolge man Schwefelkohlenstoffdampf aus einem Gasstrom durch Jod entfernen oder auch durch Absorption mit Leinöl volumetrisch

---

[1]) C. Frenzel, Zeitschr. f. Electrochem., 1900, S. 486.

[2]) F. Janda, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1891, S. 516.

[3]) J. Biehringer, Dinglers pol. Journ., Bd. 276, S. 78.

[4]) Schmitz-Dumont, Chem. Ztg., 1897, S. 487 u. 510.

[5]) A. Goldberg, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1899, S. 75.

[6]) Eiloart, Chem. News., Bd. 52, S. 184.

bestimmen kann, praktische Brauchbarkeit erlangt hat. Im Leuchtgase tritt Schwefelkohlenstoff niemals allein, sondern immer in Gemeinschaft mit Senföl, Mercaptan und anderen Schwefelverbindungen organischer Natur auf; man kann diese entweder gemeinsam in leichtabsorbirbaren Schwefelwasserstoff (s. d.) überführen, oder sich darauf beschränken, den Gesammtschwefelgehalt (s. d). des Gases zu ermitteln, in dem dann auch derjenige des vorhandenen Schwefelwasserstoffs mit einbegriffen ist.

Der Gehalt eines Gases an Theer lässt sich schon durch Einschaltung eines mit lockerer Baumwolle gefüllten Glasrohres der Hauptsache nach zur Zurückhaltung und Wägung bringen. Genauer erfolgt seine Bestimmung jedoch in einem von F. Tieftrunk[1]) angegebenen Apparate, in welchem das von Theer zu befreiende Gas sehr gründlich mit Alkohol von 25 bis 30 Gew.-Procent Gehalt gewaschen wird. Die erhaltene alkoholische Lösung bringt man in einem gewogenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur zur Verdunstung und ermittelt hierauf das Gewicht des erhaltenen Rückstandes unter Hinzurechnung eines Drittels desselben, welcher Betrag erfahrungsmässig die Menge der mit dem Alkohol zur Verdunstung gelangten Leichtöle, insbesondere des Benzols und Toluols, entspricht. Letztere und andere bei der trockenen Destillation der Steinkohle auftretende leichtsiedende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Butylen u. a. m., bestimmt man in der beim Aethylen angegebenen Weise durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure.

Eine eigens für die gasvolumetrische Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase von W. Hempel und L. M. Dennis[2]) ausgearbeitete Methode besteht darin, dass man das in einer Gasbürette zur Abmessung gebrachte Leuchtgas in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette, etwa einer Explosionspipette (s. d.), überführt und darin mit 1 ccm absolutem Alkohol 3 Minuten lang durchschüttelt. Das hierdurch von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen befreite Gas wird dann in die Bürette zurückgebracht und zur Entfernung des ihm anhaftenden Alkoholdampfes in einer zweiten,

---

[1]) F. Tieftrunk in Cl. Winkler, Anleit. z. chem. Unters. d. Industrie-Gase, 2. Abth., S. 52.

[2]) W. Hempel u. L. M. Dennis, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1891, Bd. 24, S. 1162.

mit Quecksilber gefüllten Pipette mit 1 ccm Wasser ebenfalls 3 Minuten lang geschüttelt, worauf man die eingetretene Volumenabnahme bestimmt. Alkohol und Leuchtgas müssen vorher mit Leuchtgas gesättigt worden sein[1]).

Zur Bestimmung des Benzols neben Aethylen und anderen durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffen haben H. Drehschmidt[2]), sowie E. Harbeck und G. Lunge[3]) die zuerst von M. P. von Wilde[4]) beobachtete Fähigkeit des Aethylens, in Berührung mit Platinmohr vorhandenen Wasserstoff zu addiren und in durch rauchende Schwefelsäure nicht mehr absorbirbares Aethan überzugehen, zu verwerthen gesucht. Leider aber ist dieses einer Differenzbestimmung gleichkommende Verfahren nur anwendbar bei Abwesenheit von Kohlenoxyd, weil dieses sich mit dem als Contactsubstanz benutzten Platin oder Palladium chemisch verbindet. Die Fälle, in welchen die Untersuchung kohlenoxydfreier Gasgemische in Betracht kommt, dürften aber eine Ausnahme bilden, und es kann deshalb die Anwendung dieser sonst so eleganten Bestimmungsmethode nur als eine beschränkte angesehen werden.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Benzols nach E. Harbeck und G. Lunge[5]) gründet sich auf die Ueberführung des in einem Gase enthaltenen Benzoldampfes in in Wasser schwerlösliches, wägbares Dinitrobenzol durch Behandlung des Gases mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie erfordert die Anwendung eines grösseren, etwa 10 l betragenden Gasvolumens, ist etwas umständlich in Bezug auf Apparatur und Ausführung, giebt aber richtige Resultate und ist deshalb besonders als Controlmethode zu empfehlen. Bezüglich ihrer Einzelheiten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Eine Vereinfachung hat sie durch O. Pfeiffer[6]) erfahren.

---

[1]) Vergl. auch Ferd. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem., 1897, S. 349.

[2]) H. Drehschmidt, Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 1146.

[3]) E. Harbeck u. G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem., 1898, S. 26, ferner G. Lunge u. J. Akunoff, ebendas., 1900, S. 191.

[4]) M. P. von Wilde, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1874, Bd. 7, S. 353.

[5]) E. Harbeck u. G. Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem., 1898, Bd. 16, S. 41.

[6]) O. Pfeiffer, Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg., 1899, S. 697, u. G. Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 595.

E. Müller[1]) bringt nach dem Vorschlage H. Bunte's das Benzol durch gekühltes Paraffinöl von 0,88 bis 0,89 spec. Gew. und 360° Siedepunkt („Paraffinum liquidum" des deutschen Arzneibuches) zur Absorption und bestimmt seine Menge aus der eintretenden Gewichtszunahme. Das durch Chlorcalcium getrocknete Gas wird im langsamen Strome (2 ccm in der Secunde) durch das in vier hintereinandergeschalteten, mit Eis und Kochsalz gekühlten Absorptionsgefässen befindliche gewogene Paraffinöl geleitet, wobei man die Verbindungsröhren Glas an Glas aneinanderstossen lässt. Den absorbirten Theil findet man durch erneute Wägung der auf Zimmertemperatur gebrachten Gefässe, der nichtabsorbirte wird in einer Gasuhr gemessen. Das Verfahren findet in Destillations-Kokereien Anwendung zur fortlaufenden Bestimmung des Benzolgehaltes der Koksofengase.

Die geringe Menge dampfförmigen Eisencarbonyls, welche sich im Wassergase vorfinden kann und die nach der Beobachtung von Henry E. Roscoe und Frank Scudder[2]) 2,40 g Eisen in 1 cbm Gas entsprach, ermittelt man, indem man ein bekanntes Volumen des Wassergases durch ein zum Glühen erhitztes, strengflüssiges Glasrohr leitet, in welchem sich dann metallisches Eisen als dunkler Spiegel absetzt. Ein anderer Theil des Eisens wird staubförmig vom Gasstrom fortgeführt, kann aber durch einen am Ende der Röhre befindlichen Baumwollstopfen leicht zurückgehalten werden. Das erhaltene Eisen löst man in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt es titrimetrisch. In ähnlicher Weise würde sich in Kohlenoxydgas enthaltenes Nickelcarbonyl bestimmen lassen.

Die bei der Sprengarbeit mit Dynamit entstehenden, Kopfschmerz und andere Beschwerden verursachenden Gase verdanken diese Wirkung einem Gehalte an feinzerstäubtem Nitroglycerin, der, soweit die vorliegenden, freilich noch mangelhaften Erfahrungen reichen, durch Alkohol zur Absorption und durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Bestimmung gebracht werden kann.

---

[1]) E. Müller, Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg., 1898, S. 433.

[2]) Henry E. Roscoe u. Frank Scudder, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1891, Bd. 24, S. 3843.

II. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Absorption.

1. Directe gasvolumetrische Bestimmung.

A. Absorptionsmittel für Gase.

Die gasvolumetrische Bestimmung eines Gases auf dem Wege der Absorption ist eine Differenzbestimmung. Sie erfolgt in der Weise, dass man einem bekannten Volumen des zu untersuchenden Gasgemenges unter Anwendung eines geeigneten Absorptionsmittels den absorbirbaren Gasbestandtheil entzieht, hierauf den verbliebenen, nichtabsorbirbaren Gasrest zur Messung bringt und sein Volumen von dem Volumen des ursprünglichen Gases subtrahirt.

Die als Absorptionsmittel dienenden Substanzen verwendet man fast durchweg in gelöstem Zustande und giebt ihren Lösungen eine angemessene, oft ziemlich beträchtliche Concentration insbesondere dann, wenn dieselben fortgesetzt zur Anwendung kommen sollen. Die fortgesetzte Anwendung einer und derselben Absorptionsflüssigkeit bis nahe zur Erschöpfung empfiehlt sich aber schon um deshalb, weil alle Gase, also auch die nicht chemisch absorbirbaren Bestandtheile eines Gasgemisches, in zwar geringfügigem, immerhin aber merkbarem Grade von wässerigen Flüssigkeiten mechanisch gelöst werden. Infolgedessen findet man bei Anwendung eines frisch bereiteten Absorptionsmittels den Gehalt an absorbirbarem Gas etwas zu hoch und dieser Fehler vermag erst dann nicht mehr einzutreten, wenn sich die Flüssigkeit mit dem mechanisch löslichen Gase gesättigt hat.

Für verschiedene Gase verwendet man, soweit sie überhaupt der besonderen Aufführung bedürfen und ihre Bereitungsweise angegeben werden muss, folgende Absorptionsmittel.

a) Absorptionsmittel für Kohlensäure.

Kohlensäure wird leicht und schnell durch eine Auflösung von Kaliumhydroxyd aufgenommen. Man löst 250 g käufliches, möglichst reines, aber nicht durch Alkohol gereinigtes Aetzkali in Wasser und verdünnt die Lösung auf 1 l. 1 ccm der so erhaltenen Kalilauge pflegt, da das Aetzkali des Handels stets wasserhaltig ist, statt 0,25 g nur 0,21 g KOH zu enthalten und vermag demgemäss 0,083 g = 42 ccm Kohlensäuregas zu absorbiren. Die Absorption ist in 1 Minute sicher, meist

aber schon viel früher beendet und es ist zwecklos, sie, wie Vivian B. Lewes empfiehlt, 10 Minuten lang andauern zu lassen. Für manche Zwecke, z. B. für das Arbeiten mit der Bunte'schen Gasbürette, genügt auch schon eine dünnere Kalilauge, in anderen Fällen, wie bei Anwendung des Orsat'schen Apparates, kann eine stärkere am Platze sein, doch wächst mit der Concentration auch die Consistenz und die angreifende Wirkung auf die Glasgefässe. Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd lässt sich auch zur Absorption anderer saurer Gase, wie z. B. Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, benutzen. Natronlauge hat dieselbe Wirkung, äussert aber stärkeren Angriff auf Glas und ist deshalb minder empfehlenswerth.

b) Absorptionsmittel für schwere Kohlenwasserstoffe.

Die bei der technischen Untersuchung von Gasen in Betracht kommenden schweren Kohlenwasserstoffe sind die sogenannten Olefine von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, namentlich das Aethylen, C_2H_4, sowie untergeordneter Propylen, C_3H_6, Butylen, C_4H_8; die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} mit dem Acetylen, C_2H_2, als Hauptvertreter und die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, C_nH_{2n-6} unter ihnen namentlich Benzol, C_6H_6, und Toluol, C_7H_8. Soweit diese Kohlenwasserstoffe als sogenannte Lichtgeber im gewöhnlichen Leuchtgase auftreten, haben sie und ihre Bestimmung für dessen Werthbemessung an Bedeutung verloren in dem Maasse, als durch Auer von Welsbach die Gasglühlichtbeleuchtung zur Einbürgerung gelangt ist. Ihre Bestimmung erfolgt absorptiometrisch unter Anwendung der nachverzeichneten Absorptionsmittel:

1. Rauchende Schwefelsäure von im Mittel 1,938 spec. Gew. und rund 24 $^0/_0$ Gehalt an freiem Schwefelsäureanhydrid bei 15^0, unter dieser Temperatur Krystalle von Pyroschwefelsäure absetzend. Dieselbe absorbirt sämmtliche hier in Betracht kommenden schweren Kohlenwasserstoffe, wenn man sie fünf Minuten lang unter zeitweisem Umschwenken damit in Berührung bringt, und zwar gehen hierbei Aethylen in Aethionsäure, $C_2H_6S_2O_7$, Acetylen in Acetylenschwefelsäure, $C_2H_4SO_4$, Benzol in Benzolfulfonsäure, $C_6H_6SO_3$, über. Die Angabe

G. Schroeter's[1]), derzufolge rauchende Schwefelsäure mit Acetylen nicht Acetylenschwefelsäure, sondern Methionsäure, $CH_4S_2O_6$, liefern soll, trifft nicht oder doch nicht für die bei der gasanalytischen Operation obwaltenden Verhältnisse zu, weil dabei die Bildung von Kohlenoxyd nicht beobachtet wird, die Absorption des Acetylens vielmehr, wie auch G. von Knorre und K. Arndt[2]) gefunden haben, eine vollständige ist.

Die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe bewirkt man in einer einfachen Hempel'schen Gaspipette (s. d.), deren Füllung selbstverständlich mit Vorsicht zu handhaben ist und die man mit einem lose sitzenden, am oberen Ende knopfartig verdickten Glasstabe oder einem über die Füllöffnung gestülpten Präparatengläschen verschliesst, welche die Wasseranziehung verhindern und beim Gebrauche der Pipette nicht abgenommen zu werden brauchen. Hempel empfiehlt, dieser Pipette, statt zwei, drei Kugelräume zu geben und die obere, kleinere derselben vom Glasbläser mit Glassplittern füllen zu lassen, wodurch die Absorptionsfläche vergrössert und das Umschwenken der Säure entbehrlich gemacht wird. Nach Beendigung der Absorption müssen die dem Gase anhaftenden Säuredämpfe in der Kalipipette entfernt werden.

Nach R. A. Worstall[3]) wirkt rauchende Schwefelsäure bei längerer Berührung damit auch etwas absorbirend auf Methan und Aethan, doch hat man keinen Fehler zu gewärtigen, sobald man bei Gegenwart dieser Gase die Absorptionsdauer nicht über eine Viertelstunde ausdehnt.

Durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure lassen sich die in einem Gase enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe nur in ihrer Gesammtheit bestimmen, doch liefert dieses Verfahren dann auch durchaus brauchbare Ergebnisse. Die Versuche, damit auch eine Trennung ihrer einzelnen Glieder zu verbinden, sind noch nicht weit gediehen. Es möge nur erwähnt werden, dass P. Fritzsche[4]) vorgeschlagen hat, die Einzelbestimmung des Aethylens durch Absorption desselben

---

[1]) G. Schroeter, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1898, Bd. 31, S. 2189.

[2]) G. von Knorre u. K. Arndt, Verh. d. Ver. z. Beförder. d. Gewerbfleisses, 1900, S. 166.

[3]) R. A. Worstall, J. Amer., Bd. 21, S. 245; Zeitschr. f. angew. Chem., 1899, S. 456.

[4]) P. Fritzsche, Zeitschr. f. angew. Chem., 1896, S. 456.

mit rauchender Schwefelsäure, darauffolgende Verdünnung und Abdestillation des gebildeten Aethylalkohols zu bewirken. Gleichzeitig giebt Derselbe an, dass sich die gasvolumetrische Trennung von Butylen und Aethylen durch Schwefelsäure von 1,620 spec. Gew. oder 70 % Gehalt an H_2SO_4 bewirken lasse, weil durch diese nur das Butylen, nicht aber das Aethylen absorbirt werde.

Erwähnt muss noch werden, dass nach E. St. Claire Deville[1]) der Benzolgehalt eines Gases in nicht unerheblichem Grade durch das Sperrwasser und die zur Absorption der Kohlensäure verwendete Kalilauge aufgenommen wird, und Gleiches gilt auch von anderen Dämpfen und Gasen. Bei Leuchtgasanalysen pflegt man dem dadurch verursachten Fehler durch vorgängiges Durchschütteln der in Anwendung kommenden Flüssigkeiten mit Leuchtgas zu begegnen, man kann denselben aber auch direct ermitteln, indem man Kohlensäure plus dem mitaufgenommenen Antheil des Benzols absorptiometrisch durch Kalilauge bestimmt, in einem zweiten Volumen des Gases aber die Bestimmung der Kohlensäure titrimetrisch vornimmt, wobei sich der Betrag an mitabsorbirtem Benzoldampf aus der Differenz ergiebt.

2. Bromwasser. Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus gesättigtem Bromwasser, welches mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt worden ist, so dass ihr Bromgehalt etwa 1 % beträgt. Dieselbe lässt noch genug Brom abdunsten, um ein damit in Berührung gebrachtes Gas gelb zu färben. Zu ihrer Aufbewahrung dient eine zusammengesetzte, also mit Wassersperrung versehene Hempel'sche Absorptionspipette.

Durch Bromwasser werden das Aethylen und seine Homologen rasch und ohne dass Schütteln oder Umschwenken nöthig wäre, in Bromide übergeführt. Die dabei eintretende Absorption ist, wie F. P. Treadwell und H. N. Stokes[2]), sowie später F. Haber und H. Oechelhäuser[3]) dargethan haben, eine voll-

[1]) E. St. Claire Deville, Journ. des usines à gaz, 1889, S. 13; Chem.-Ztg., 1889, Rep. S. 264.

[2]) F. P. Treadwell u. H. N. Stokes, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1888, Bd. 21, S. 3131.

[3]) F. Haber u. H. Oechelhäuser, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1896, Bd. 29, S. 2700; ferner F. Haber, Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift, München 1896.

ständige, doch setzt die Anwendung von Bromwasser hier und in jedem anderen Falle die hinterherige Entfernung des dem Gase anhaftenden Bromdampfes in einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionspipette voraus.

Acetylen verhält sich dem Aethylen gleich. Dagegen wird Benzol nach meiner[1]) Wahrnehmung von Bromwasser nur träge und unvollkommen aufgenommen. Nach F. Haber und H. Oechelhäuser[2]) erfolgt die Entfernung hauptsächlich auf dem Wege der mechanischen Niederreissung, wenigstens trat bei der Berührung von Benzoldampf und Bromdampf im zerstreuten Tageslichte während zwei Minuten kein Bromverbrauch ein. Man wird hiernach auf die erhoffte gasvolumetrische Trennung des Benzols von den übrigen schweren Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von Bromwasser verzichten müssen, dagegen lässt sich nach den vorgenannten Autoren die Menge des vorhandenen Benzols dadurch ermitteln, dass man einestheils das Gesammtvolumen der vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe, von denen vorwiegend Aethylen in Betracht kommt, durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure feststellt und anderentheils den bei der Behandlung einer zweiten Gasprobe mit Bromwasser eintretenden Bromverbrauch mit Jodkalium und thioschwefelsaurem Natrium titrimetrisch ermittelt.

c) Absorptionsmittel für Sauerstoff.

Von der grossen Zahl der für die absorptiometrische Bestimmung des Sauerstoffs in Vorschlag gekommenen Substanzen haben sich nur wenige wirklich bewährt und dauernd eingebürgert. Das gilt auch von der von Otto von der Pfordten[3]) für diesen Zweck empfohlenen Auflösung von Chromchlorür, wie sie durch Auflösen von essigsaurem Chromoxydul in Salzsäure erhalten wird. An Wirksamkeit lässt dieselbe zwar nichts zu wünschen übrig, aber ihre Darstellung ist umständlicher und unbequemer als diejenige anderer, dem nämlichen Zweck dienender Absorptionsmittel. Ebenso hat die von L. L. de Koninck[4]) vorgeschlagene alkalische Lösung von weinsaurem Eisen-

---

[1]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chem., 1889, S. 285.

[2]) F. Haber u. H. Oechelhäuser, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1896, Bd. 29, S. 2700.

[3]) Otto von der Pfordten, Ann. d. Chem., Bd. 228, S. 112.

[4]) L. L. de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem., 1890, S. 727.

oxydul ihres etwas geringen Wirkungswerthes halber das Feld nicht zu behaupten vermocht.

Als wirklich erprobte Absorptionsmittel für Sauerstoff können folgende bezeichnet werden:

1. Phosphor. Man formt denselben zu dünnen Stangen, indem man ihn in einem Glascylinder unter warmem Wasser einschmilzt, so dass er eine 10 bis 15 cm hohe Schicht bildet, in diese eine 2 bis 3 mm weite Glasröhre eintaucht, sie am oberen Ende mit dem Zeigefinger verschliesst und darauf behend in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss überführt. Sowie der Phosphor erstarrt, vermindert sich auch sein Volumen so weit, dass man das in der zweckmässig schwach conischen Glasröhre sitzende Stängelchen unter Wasser leicht herausstossen kann. Bei einiger Uebung lässt sich so in kurzer Zeit eine grössere Anzahl dünner Phosphorstangen herstellen, die man zuletzt unter Wasser in kürzere Stücke zerschneidet. Uebrigens ist Phosphor von dieser Gestalt von chemischen Fabriken, u. a. derjenigen von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz, käuflich zu beziehen.

Der Phosphor wird, nachdem man ein geeignetes Absorptionsgefäss, z. B. eine Hempel'sche tubulirte Gaspipette, damit gefüllt hat, unter vollständiger Bedeckung mit Wasser und möglichst unter Ausschluss des Lichtes aufbewahrt. Das Wasser dient dabei als Sperrmittel; verdrängt man es durch das der Untersuchung zu unterwerfende sauerstoffhaltige Gas, so kommt dieses mit dem feuchten Phosphor in Berührung und sofort beginnt die Sauerstoffabsorption unter Bildung weisser Nebel von phosphoriger Säure, die das Gas längere Zeit trüben, ohne jedoch sein Volumen zu beeinflussen. Nimmt man die Absorption in einem finsteren Raume vor, so zeigt sich ein schönes Leuchten, dessen Verschwinden, ebenso wie die Abklärung des Nebels, als Merkmal für ihre Beendigung dienen kann. Eine etwa zwei, höchstens drei Minuten lang andauernde, ruhige Berührung des Gases mit dem feuchten Phosphor pflegt unter gewöhnlichen Verhältnissen für eine Sauerstoffabsorption auszureichen. 1 g Phosphor nimmt beim Uebergang in phosphorige Säure 0,77 g = 538 ccm Sauerstoff auf und deshalb pflegt die Füllung der mit Phosphor beschickten Absorptionsgefässe jahrelang nachzuhalten. Das Sperrwasser, welches allmählich in eine Lösung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure übergeht, kann man zeitweilig durch frisches ersetzen.

Die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor wird durch gewisse Umstände beeinflusst und zwar:

a) durch die Temperatur. Bei 18° bis 20° verläuft die Absorption in befriedigend rascher Weise, bei 12° bis 15° macht sich schon eine auffallende Verlangsamung bemerkbar, bei 7° hört sie fast auf. Die mit Phosphor gefüllten Absorptionsapparate müssen deshalb in kalter Jahreszeit vor der Anwendung auf Mitteltemperatur gebracht werden.

b) Durch den Partialdruck des Sauerstoffs. Reiner Sauerstoff unter dem Druck der Atmosphäre stehend, wird, sofern die Temperatur 23° nicht überschreitet, vom Phosphor nicht aufgenommen, die Absorption beginnt erst, wenn man ihn mit Hilfe der Luftpumpe auf etwa 75 % des anfänglichen Druckes verdünnt, vermag dann aber auch mit grosser, bis zum Auftreten von Lichtblitzen und zum Schmelzen des Phosphors gehender Heftigkeit zu verlaufen. Ruhig und normal vollzieht sich die Aufnahme des Sauerstoffs, wenn er mit mindestens dem gleichen Volumen eines anderen Gases verdünnt ist. Handelt es sich also um die volumetrische Untersuchung eines sauerstoffreichen Gases, z. B. des technisch dargestellten Sauerstoffs selbst, so muss man dieses, bevor man den Phosphor darauf einwirken lässt, mit seinem gleichen Volumen reinen Stickstoffs verdünnen, den man gleich einer mit Luft gefüllten Phosphorpipette entnehmen kann.

c) Durch die Gegenwart gewisser Gase und Dämpfe, welche in noch unerklärter Weise die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs auf Phosphor zu verlangsamen, ja gänzlich aufzuheben vermögen. Vielleicht lässt sich diese Erscheinung der von G. Bredig und R. Müller von Berneck[1]) erwähnten „Lähmung" der katalytischen Wirkung des Platins und der organischen Fermente durch minimale Mengen von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und anderen Fremdkörpern zur Seite stellen.

Zu den die Sauerstoffabsorption durch Phosphor beeinträchtigenden Substanzen gehören nach Davy, Graham, Vogel[2]) Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Jod, Brom, Chlor, Stickstoffdioxyd,

---

[1]) G. Bredig u. R. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physikal. Chem., 1899, S. 324.

[2]) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, 6. Aufl., 1. Bd., 2. Abth., S. 112.

Aethylen, Acetylen, Aether, Alkohol, Petroleum, Terpentinöl, Eupion, Kreosot, Benzol, Theer und viele flüchtige Oele. Wie stark der Einfluss zu sein vermag, geht daraus hervor, dass beispielsweise schon $^1/_{1000}$ Vol. Phosphorwasserstoff, $^1/_{400}$ Vol. Aethylen, $^1/_{4444}$ Vol. Terpentinöldampf genügen, Phosphor und Sauerstoff gegenseitig wirkungslos zu machen. In Folge dieses Verhaltens wird die Anwendung des Phosphors als Absorptionsmittel für Sauerstoff zu einer beschränkten und muss leider in allen den Fällen ausgeschlossen bleiben, wo man das Vorhandensein derartig störender Beimengungen mit einiger Sicherheit annehmen kann. Nach im Laboratorium der hiesigen Bergakademie durchgeführten Versuchen von O. Brunck lassen sich dieselben jedoch in den meisten für die gasanalytische Praxis in Betracht kommenden Fällen durch die vorgängige Behandlung des Gases mit rauchender Schwefelsäure beseitigen, so dass dann auch bei der Analyse des Leuchtgases und der Untersuchung der Grubenwetter die Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor möglich wird. Es geht hieraus hervor, dass, entgegen der bisherigen Annahme, Methan und Aethan nicht zu den hindernden Agentien zählen.

Ausgezeichnete Dienste leistet die in Rede stehende Methode bei der Untersuchung der Luft, oder derjenigen von Verbrennungsgasen, Bleikammergasen u. s. w. Denn im Allgemeinen übertrifft der Phosphor jedes andere zur Sauerstoffabsorption dienende Reagens an Sicherheit und Schnelligkeit der Wirkung. Das Verdienst Otto Lindemann's[1]) ist es, der Sauerstoffbestimmung durch Phosphor praktische Gestaltung gegeben zu haben.

d) Durch die Gegenwart verbrennlicher Gase. Die Richtigkeit der von E. Baumann[2]), sowie von Leeds[3]) gemachten Angabe, dass Kohlenoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff in Berührung mit feuchtem Phosphor theilweise Oxydation zu Kohlensäure erleide, ist von Ira Remsen und C. H. Keiser[4]) bestritten, von E. Baumann[5]) aber aufrecht erhalten worden. Auch Boussingault's[6]) Versuche haben dargethan, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in sauerstoffhaltigen

---

1) Otto Lindemann, Zeitschr. f. analyt. Chem., 1879, S. 158.
2) E. Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1883, Bd. 16, S. 2146.
3) Leeds, Chem. News, Bd. 48, S. 25.
4) Ira Remsen und C. H. Keiser, Amer. Chem. Journ., 1883, S. 454.
5) E. Baumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1884, Bd. 17, S. 283.
6) Boussingault, Compt. rend., Bd. 58, S. 777.

Gasgemengen ein kleiner Theil der etwa vorhandenen brennbaren Gase, z. B. Kohlenoxyd und Wasserstoff, mit dem Sauerstoff zum Verschwinden gelangt, es ist jedoch diese Mitverbrennung eine verhältnissmässig langsam verlaufende und vermag, wenigstens bei der Methode der technischen Gasanalyse, keinen Anlass zu bemerkbaren Fehlern zu geben.

2. Pyrogallussäure in alkalischer Lösung. Während die wässerige Lösung der Pyrogallussäure sich in Berührung mit Luft nur langsam verändert, nimmt sie nach dem Versetzen mit einem Alkali den Sauerstoff mit grosser Begierde auf, sich dabei erst roth, dann tief braun färbend. 1 g Pyrogallussäure absorbirt, mit Kalilauge versetzt, nach J. v. Liebig[1]) 189,8 ccm, mit Ammoniak versetzt, nach J. W. Döbereiner[2]) 266 ccm Sauerstoffgas; mit letzterer Angabe stimmt das Ergebniss von Versuchen überein, welche von P. Mann im hiesigen Laboratorium durchgeführt worden sind und demzufolge 1 g Pyrogallussäure gelöst in 20 ccm Kalilauge von 1,166 spec. Gew. in dem einen Falle 265,2 ccm, in einem zweiten 278,7 ccm, im Mittel 268,9 ccm Sauerstoff absorbirte.

Dieses Verhalten der Pyrogallussäure ist schon 1820 von Chevreul, später in vervollkommneter Weise von J. v. Liebig als eudiometrisches Mittel zur Bestimmung des Luftsauerstoffes verwerthet worden. Durch Th. Weyl und X. Zeitler[3]) wurde nachgewiesen, dass die absorbirende Wirkung der Pyrogallussäure eine Function der Alkalescenz ihrer Lösung ist, dass aber die verwendete Kalilauge keine zu hohe Concentration besitzen darf, wenn die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit nicht eine, wahrscheinlich durch eintretende Zersetzung der Pyrogallussäure bedingte, Abminderung erfahren soll. Kalilauge von 1,05 spec. Gew. erwies sich als geeignet, solche von 1,50 spec. Gew. als zu stark. Nach eigenen Versuchen hat sich die zur Absorption der Kohlensäure (S. 73) dienende Kalilauge, deren specifisches Gewicht 1,166 beträgt, als durchaus brauchbar erwiesen, wenn auf 1 l derselben 50 g Pyrogallussäure angewendet werden. 1 ccm dieser Lösung vermag 13 ccm Sauerstoff aufzunehmen. Die Anwendung von durch Alkohol gereinigtem Aetzkali ist zu vermeiden. Die Absorption selbst vollzieht sich zwar viel

---

[1]) J. v. Liebig, Ann. Chem. u. Pharm., Bd. 77, S. 107.

[2]) J. W. Döbereiner, Gilb. Ann., Bd. 72, S. 203; Bd. 74, S. 410.

[3]) Th. Weyl u. X. Zeitler, Ann. Chem. u. Pharm., Bd. 205, S. 255.

langsamer als diejenige der Kohlensäure, pflegt aber doch in drei Minuten beendet zu sein, wenn man für möglichst innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit Sorge trägt und die Temperatur nicht unter 15° sinken lässt. Als Aufbewahrungsgefäss dient eine zusammengesetzte Gaspipette.

Bei der Oxydation der alkalischen Pyrogallussäurelösung kann sich, wie Boussingault[1]) und später Calvert und Cloëz[2]) gezeigt haben, eine geringe Menge Kohlenoxydgas bilden. Die Menge des auftretenden Kohlenoxyds ist nicht constant, sondern abhängig von der Energie, mit welcher der Absorptionsprocess verläuft. Demnach liefert reiner Sauerstoff mehr davon als verdünnter, z. B. mit Stickstoff gemengter, und ebenso wächst die Neigung zur Kohlenoxydbildung mit dem Concentrationsgrade des angewendeten Absorptionsmittels. Für 100 Vol. reinen Sauerstoff erhielt Boussingault 3,4—1,02—0,40—0,60, Calvert 1,99—4,00, Cloëz 3,50 Vol. Kohlenoxyd; für 100 Vol. mit Stickstoff in wechselndem Verhältniss gemischten Sauerstoffs Boussingault 0,40, Cloëz 2,59 Vol. Kohlenoxyd. Demgemäss kann man bei der Anwendung dieses Absorptionsverfahrens zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach Boussingault 0,1—0,2, ja selbst 0,4 Vol.-Proc. Sauerstoff zu wenig finden. Vivian B. Lewes[3]) empfiehlt, die alkalische Pyrogallussäure nicht öfter als viermal anzuwenden, erst dann beginne sie, Kohlenoxyd abzugeben. Auch hält Derselbe es für nothwendig, sie zwölf Stunden lang stehen zu lassen, bevor man sie benutzt, ohne indessen dafür einen Grund anzugeben. Im Gegensatz zu Vorstehendem vermochte Th. Poleck[4]), welcher eine besondere Prüfung der gedachten Fehlerquelle vornahm, bei seinen unter Anwendung von Pyrogallussäure ausgeführten Luftuntersuchungen auch nicht einmal spurenweises Auftreten von Kohlenoxyd nachzuweisen und hält deshalb das Verfahren bei mässigen Sauerstoffgehalten für vollkommen zuverlässig. Bei technischen Gasuntersuchungen macht man die nämliche Wahrnehmung; jedenfalls ist die entwickelte Kohlenoxydmenge zu gering, als dass

[1]) Boussingault, Compt. rend., Bd. 57, S. 885.

[2]) Calvert und Cloëz, Compt. rend., Bd. 57, S. 870 u. 875.

[3]) Vivian B. Lewes, Journ. of the Society of Chemical Industry, 1891, May 30, S. 407.

[4]) Th. Poleck, Zeitschr. f. analyt. Chem., 1869, S. 451.

sie den Ausfall der Sauerstoffbestimmung merklich zu beeinflussen vermöchte.

Alkalische Pyrogallussäure wirkt selbstverständlich auch absorbirend auf Kohlensäure ein, und es muss deshalb dieses Gas entfernt worden sein, bevor man zur Sauerstoffbestimmung schreiten kann.

3. Kupfer (Kupferoxydul-Ammoniak). Metalle, welche wie Kupfer, Zink, Cadmium, lösliche Ammoniakverbindungen bilden, gehen in Berührung mit Ammoniak und Sauerstoff unter Absorption des letzteren in solche über und nach dem Vorgange von Lassaigne hat W. Hempel[1]) dieses Verhalten in glücklichster Weise für die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs verwerthet. Das für diesen Zweck tauglichste Metall ist das Kupfer, weil seine Auflösung sich ohne Entwickelung von Wasserstoff vollzieht und weil es, in Form von dünnem Drahtgewebe angewendet, eine grosse Absorptionsfläche darbietet. Man füllt eine tubulirte Gaspipette mit Röllchen solchen Drahtgewebes und einem Gemisch von gleichen Volumina einer gesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Ammonium und wässrigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew. Wird in eine derartig beschickte Pipette ein sauerstoffhaltiges Gas eingeführt, so vollzieht sich die Absorption des Sauerstoffs, ohne dass Hin- und Herbewegen des Gases oder Schütteln der Flüssigkeit nöthig wäre, im Verlaufe von 5 Minuten. Man darf annehmen, dass sich hierbei zunächst Kupferoxydul-Ammoniak bildet, welches seinerseits ein weiteres Quantum Sauerstoff aufnimmt, dabei in Kupferoxyd-Ammoniak übergehend, und dass letzteres bei der späteren Berührung mit dem im Ueberschuss vorhandenen Kupfer immer wieder in Kupferoxydul-Ammoniak zurückverwandelt wird. 1 g Kupfer würde demgemäss 177 ccm Sauerstoff zur Absorption zu bringen vermögen.

Mit Ammoniak befeuchtetes Kupfer absorbirt den Sauerstoff viel rascher und, da kein Schütteln nöthig ist, in ungleich bequemerer Weise als die alkalische Lösung der Pyrogallussäure. Vor dem Phosphor, dessen Wirksamkeit die seinige beinahe gleichkommt, hat es, abgesehen von gänzlicher Gefahrlosigkeit, den Vortheil, dass Temperaturerniedrigung selbst bis zu — 7°

---

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 142.

herab ohne hemmenden Einfluss auf den Vollzug der Absorption ist. Trotzdem erleidet die Anwendung dieses Absorptionsmittels um deshalb eine Beschränkung, weil auch Kohlenoxyd mit Leichtigkeit von ihm aufgenommen wird, dieses Gas aber neben Sauerstoff in vielen der gasvolumetrischen Analyse unterworfenen Gasgemischen enthalten ist. Aethylen und Acetylen werden ebenfalls davon aufgenommen und zwar letzteres unter Abscheidung von rothem explosivem Acetylenkupfer. Kohlensäure muss vor Anwendung gedachten Absorptionsmittels selbstverständlich entfernt worden sein.

d) Absorptionsmittel für Kohlenoxyd.

Zur Absorption des Kohlenoxyds bedient man sich durchweg einer Auflösung von Kupferchlorür, welche dasselbe unter Bildung von Carbonyl-Kupferchlorür $Cu_2 \begin{cases} Cl_2 \\ CO \end{cases}$ aufnimmt.

Man kann das Kupferchlorür ebensowohl in salzsaurer wie in ammoniakalischer Lösung anwenden, doch wird letzterer jetzt fast allgemein der Vorzug gegeben, was insofern Berechtigung hat, als das von ihr aufgenommene Kohlenoxyd bei gleichzeitiger Gegenwart von überschüssigem Ammoniak Anlass zur allmählichen Bildung von kohlensaurem Ammonium giebt, während sich andererseits metallisches Kupfer auf die Wandung des Absorptionsgefässes ablagert. Diese Umsetzung vollzieht sich nach dem Vorgange

$$Cu_2 \begin{cases} Cl_2 \\ CO \end{cases} + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu + 2\,NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3;$$

sie hat zur Folge, dass das absorbirte Kohlenoxyd immer wieder verschwindet, während andererseits das freigewordene Kupfer die Lösung vor Oxydation schützt, beziehentlich entstandenes Chlorid in Chlorür zurückverwandelt.

Die Darstellung einer sehr brauchbaren, hinreichend ammoniakalischen Kupferchlorürlösung von nur unbedeutender Tension kann auf folgende Weise vorgenommen werden:

250 g Ammoniumchlorid löst man in 750 ccm Wasser, bringt die Lösung in eine mit Gummistopfen versehene, dicht verschliessbare Flasche und fügt ihr 200 g Kupferchlorür zu. Dasselbe löst sich bei öfterem Umschütteln unter Zurücklassung von wenig Kupferoxychlorid auf und man erhält eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die sich in verschlossenen Gefässen beliebig lange

und namentlich dann unverändert erhält, wenn man in dieselbe eine vom Boden bis zum Halse der Flasche reichende Kupferspirale stellt. In Berührung mit Luft scheidet die Lösung grünes Kupferoxychlorid ab. Um sie gebrauchsfertig zu machen, setzt man ihr ein Drittel ihres Volumens Ammoniakflüssigkeit von 0,910 spec. Gew. zu. Die Aufbewahrung erfolgt in der Regel in Hempel'schen Gaspipetten mit Wasserabsperrung, denen man zu bequemerer Füllung eine am tiefsten Punkte des Verbindungsrohres angebrachte, aus einem kurzen, mit Quetschhahn verschliessbaren Glasrohrstutzen bestehende Tubulatur giebt. Die Füllung wird derart vorgenommen, dass man an das Schlauchende dieses Stutzens mittelst Glasrohrverbindung einen bis über den höchsten Punkt des Pipettenstativs reichenden Kautschukschlauch steckt, diesen mit einem Trichter versieht und nun zunächst 50 ccm Ammoniakflüssigkeit und hierauf 150 ccm obiger Kupferchlorürlösung in die Pipettenkugel eingiesst, worauf man das Füllrohr abnimmt und den Quetschhahn durch ein eingeschobenes kurzes Stück Glasstab ersetzt.

1 ccm der so erhaltenen ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbirt 16 ccm Kohlenoxyd. Da jedoch die Bindung dieses Gases eine so lose ist, dass sie schon durch Druckverminderung in gewissem, wenn auch geringem Grade aufgehoben wird, eine Thatsache, welche ebensowohl von A. Tamm[1]) wie von H. Drehschmidt[2]) festgestellt worden ist, so hat H. Drehschmidt[3]) zweckmässigerweise empfohlen, auf die erste Absorption eine zweite folgen zu lassen und demgemäss jederzeit zwei Pipetten in Anwendung zu bringen, von denen die erste, welche die Hauptmenge des Kohlenoxyds aufzunehmen hat, ein schon mehrfach gebrauchtes Kupferchlorür enthalten kann, während die zweite, die zur Aufnahme des verbliebenen kleinen Kohlenoxydrestes bestimmt ist, eine möglichst frische, kräftig wirkende Füllung erhalten soll. Um Verwechselungen vorzubeugen, versieht man die erste Pipette mit einer weissen, die zweite mit einer farbigen, z. B. rothen Etikette.

Ammoniakalische Kupferchlorürlösung wirkt auch absorbirend auf Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, insbesondere

---

[1]) A. Tamm, Jern Kontorets Annales, Vol. XXXV; v. Jüptner's Prakt. Handb. f. Eisenhüttentechniker, S. 244, S. 265.

[2]) H. Drehschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1887, Bd. 20, S. 2752.

[3]) H. Drehschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1888, Bd. 21, S. 2158.

Aethylen, und Sauerstoff ein und es müssen deshalb diese Gase entfernt werden, bevor man zur Bestimmung des Kohlenoxyds schreitet.

Der blosse Nachweis des Kohlenoxydes kann in solchen Fällen genügen, wo dieses Gas in so geringer Menge und in so verdünntem Zustande vorhanden ist, dass seine gasvolumetrische Bestimmung unmöglich sein würde und auch seine Ueberführung in absorbirbare und wägbare Kohlensäure auf dem Wege der Verbrennung um deshalb nicht analytisch verwerthbar ist, weil andere Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, brenzliche Producte u. dergl. vorhanden sind, deren Verbrennung ebenfalls Kohlensäure liefert. Es sei in dieser Hinsicht erinnert an den Kohlenoxydgehalt der Luft geheizter Zimmer und namentlich an denjenigen der sogenannten Brandwetter der Kohlenbergwerke.

Die in solchen Fällen von mir[1]) benutzte Prüfungsmethode kann in gewissem Sinne als eine colorimetrische Methode bezeichnet werden. Sie beruht auf der Absorption des Kohlenoxyds durch eine geeignete Auflösung von Kupferchlorür und Zusatz von Natriumpalladiumchlorür zu der vorher verdünnten Flüssigkeit.

Das Absorptionsmittel erhält man durch Auflösen von 100 g Kupferchlorür in 1 l nahezu gesättigter Kochsalzlösung. Die Flüssigkeit ist farblos oder schwach bräunlich gefärbt, scheidet in Berührung mit Luft grünes Kupferoxychlorid ab, hält sich aber unverändert, wenn man sie in einer mit Kautschukstopfen versehenen Flasche zur Aufbewahrung bringt und in diese eine vom Boden bis zum Halse reichende Spirale von Kupferdraht stellt.

Leitet man das zu untersuchende Gas im langsamen Strome durch eine derartige Lösung oder lässt man es in einer verschlossenen Absorptionsflasche kurze Zeit unter Umschwenken damit in Berührung, so wird das Kohlenoxyd seiner Hauptmenge nach davon absorbirt. Bringt man hierauf einen Theil der Flüssigkeit in einen Probircylinder, verdünnt sie, was unerlässlich ist, unbekümmert um die eintretende Abscheidung von weissem Kupferchlorür, mit ihrem vier- bis fünffachen Volumen Wasser und lässt hierauf einen Tropfen einer Auflösung von

---

[1]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chem., 1889, S. 275.

Natriumpalladiumchlorür hineinfallen, so bildet sich, wenn die kleinste Menge Kohlenoxyd zugegen gewesen war, augenblicklich eine schwarze Wolke von feinzertheiltem Palladium. Wenn man stets unter gleichen Verhältnissen arbeitet, so lässt die Intensität der eintretenden Schwärzung einen annähernden Rückschluss auf den Kohlenoxydgehalt des Gases zu. Man kann mit Hilfe dieser Prüfungsmethode noch 0,01 ccm, entsprechend 0,0000125 g Kohlenoxyd, nachweisen. Die Gegenwart anderer Gase ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit der Reaction.

e) Absorptionsmittel für Stickstoff.

Die chemische Bindung des Stickstoffs durch ein geeignetes Absorptionsmittel kann einzig da in Betracht kommen, wo es sich um die Isolirung des Argons und der ihm nahestehenden gasförmigen Elemente handelt. W. Hempel[1]) hat gezeigt, dass sich der Stickstoff bei Glühhitze durch ein Gemenge von 1 Gew.-Theil Magnesiumpulver, 5 Gew.-Theilen frisch geglühtem Calciumoxyd und 0,25 Gew.-Theilen Natrium absorbiren lässt. 1 g des Gemenges nahm innerhalb einer Stunde 52 ccm Stickstoff auf.

B. Bestimmung von Gasen unter Anwendung von Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

Die Besprechung der in das vorgenannte Kapitel fallenden Apparate und Methoden könnte, namentlich was die von mir angegebene, unter *a* beschriebene Gasbürette anbetrifft, überflüssig und entbehrlich erscheinen, weil dieselben im Laufe der letzten Jahre durch die Entstehung besserer weit überholt worden sind. Dessen ungeachtet soll ihrer im vorliegenden Buche Erwähnung gethan werden, denn sie geben ein Bild von der allmählichen Entwickelung der technischen Gasanalyse und sind somit von einer gewissen geschichtlichen Bedeutung; sie haben ferner trotz der inmittelst gemachten Fortschritte mit der Hartnäckigkeit des einmal Eingeführten bis zur Stunde ihren Platz in vielen Etablissements behauptet und endlich bildet, was für den Zweck eines Lehrbuchs vor allem in's Gewicht fällt, ihre Handhabung ein ganz vorzügliches Unterrichtsmittel, indem sie den Lernenden mit den bei der Messung von Gasen in Betracht kommenden physikalischen Grundsätzen rasch vertraut macht.

---

[1]) W. Hempel, Zeitschr. f. anorg. Chem., 1899, Bd. 21, S. 19.

a) Cl. Winkler's Gasbürette.

Anordnung. Der nachstehend beschriebene, im Jahre 1872 vom Verfasser construirte Apparat (Fig. 45) besteht aus zwei communicirenden Röhren, der Messröhre *A* und der Niveauröhre *B*, welche von den Klammern eines eisernen Stativs festgehalten werden und an ihren unteren Enden durch ein T-Rohr aus Kautschuk *d* verbunden sind, dessen untere Abzweigung für gewöhnlich durch einen Quetschhahn geschlossen wird. Die Messröhre *A* trägt unten einen Dreiweghahn *a*, wie er auf S. 36 abgebildet und beschrieben worden ist, oben dagegen ist sie durch den einfachen Hahn *b* abgeschlossen.

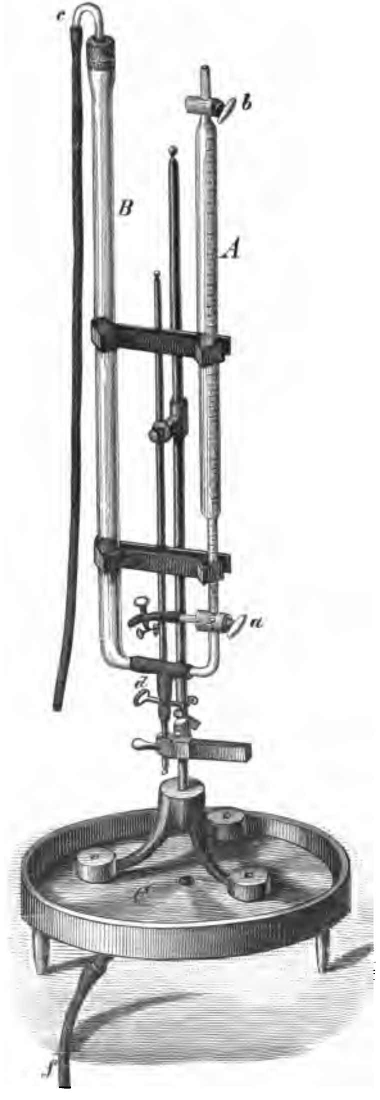


Fig. 45.

Der Inhalt der Messröhre beträgt von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel ungefähr 100 ccm. Er ist ein- für allemal genau gemessen und sein Betrag durch Einätzung auf jedem Röhrenexemplar verzeichnet. Im Uebrigen ist die Röhre von unten nach oben in Cubikcentimeter und deren Decimalen getheilt, und zwar erstreckt sich diese Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen, von denen die untere behufs Messung kleiner Gasvolumina absichtlich auf etwa ein Viertel der gesammten Rohrlänge fortgesetzt ist, während die obere von verschwindender Kürze sein soll, weil sich im anderen Falle leicht Flüssigkeit darin festsetzt.

Die Niveauröhre *B* dient zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit. Sie ist oben durch einen Kautschukstopfen ge-

schlossen, der ein umgebogenes Glasrohr *c* mit Kautschukschlauch trägt.

Das Stativ des Apparates ist mit drehbarem Röhrenhalter versehen, so dass man dem Röhrenpaare nach Belieben vertikale oder horizontale Stellung zu geben vermag. Sofern ein geeigneter Arbeitstisch nicht zur Verfügung steht, stellt man dasselbe auf einen verbleiten Holzuntersatz *C*, der mit Abflussrohr für die meist alkalischen Absorptionsflüssigkeiten und Spülwässer versehen ist.

Handhabung. Man öffnet den Hahn *b* und vermittelt durch den Hahn *a* die Communication der Messröhre *A* mit der Gasquelle, worauf man unter Anwendung einer Kautschukpumpe oder eines Aspirators so lange Gas durch die Messröhre strömen lässt, bis alle Luft daraus verdrängt ist. Je nachdem hierbei gedrückt oder gesaugt worden ist, wird zuerst der Hahn *a* oder der Hahn *b* zum Abschluss gebracht, damit man auch sicher sein kann, dass die genommene Gasprobe unter atmosphärischem Druck steht. Der Hahn *a* wird dabei so gestellt, dass die innere Mündung seiner Längsdurchbohrung nach unten gerichtet ist.

Nun füllt man die Niveauröhre *B* mit Absorptionsflüssigkeit, lässt die sich unterhalb des Hahnes *a* einsackende Luft durch kurzes Oeffnen des sich an jenem befindenden Quetschhahns austreten und kann hierauf, da Gas und Flüssigkeit jetzt nur noch durch den Hahnschlüssel getrennt sind, die Absorption beginnen. Zu diesem Zwecke dreht man den Hahnschlüssel um 90° und stellt so die Communication zwischen beiden Röhren her. Sogleich beginnt die Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre einzutreten; durch Einblasen von Luft in den an die Niveauröhre *B* angesetzten Kautschukschlauch treibt man dieselbe ein Stück empor und schliesst gleichzeitig den Hahn *a* in der früheren Weise ab. Indem man hierauf dem Röhrenpaar wechselweise Horizontal- und Vertikalstellung giebt (Fig. 46), bringt man Gas und Flüssigkeit in innige Berührung und erreicht durch solches Hin- und Herwiegen die rasche Aufnahme des absorbirbaren Gasbestandtheils. Dringt bei erneutem Oeffnen des Hahnes *a* keine Flüssigkeit mehr in die Messröhre ein, so ist die Absorption beendet. Es gilt jetzt nur noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den Quetschhahn *d* bewerkstelligt. Selbstverständlich muss der Hahn *a* hierbei geöffnet bleiben. Das nach *A* ein-

getretene Flüssigkeitsvolumen entspricht demjenigen des absorbirten Gases, und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt, so erhält man dieses in Volumprocenten.



Fig. 46.

Nach jeder Bestimmung unterwirft man den Apparat einem ganz gründlichen Ausspülen mit Wasser, trocknet die Hähne mit Filtrirpapier aus und fettet sie vor dem Wiedergebrauch gleichmässig, aber schwach ein. Bei der Aufbewahrung des Apparates mache man es sich zur Regel, die Hahnschlüssel herauszunehmen, weil sie sich sonst leicht sehr festsetzen.

Anwendung:

1. Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-,

Kalkofen-, Saturationsgasen etc. Als Absorptionsmittel dient mässig starke Kalilauge.

2. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft. Die Absorption wird mit alkalischer Pyrogallussäure vorgenommen, wobei man, um an Reagens zu sparen, die concentrirte Lösung der erforderlichen Pyrogallussäure zuerst in die Niveauröhre eingiesst, sie bis dicht unter den Hahnschlüssel *a* befördert und dann erst Kalilauge nachfüllt.

3. Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels, sowie hochhaltiger natürlicher Kohlensäurequellen auf ihren Gehalt an nichtabsorbirbarem Gase. Für diesen Zweck ist die vorgenannte Bürette von A. Lange[1]) in Nieder-Schöneweide empfohlen und ihre Einrichtung und Anwendung wie folgt beschrieben worden:

Das 100 ccm fassende Rohr *A* der Bürette (Fig. 47) hat oben eine 5 ccm fassende getheilte Verjüngung, es ist durch einen Schlauch mit dem Rohre *B* verbunden, eine Ablassvorrichtung ist nicht vorhanden. Der auf das gebogene Rohr *c* geschobene Schlauch ist unten mit einem Glasrohr verbunden, welches in ein etwa 250 ccm fassendes, an dem Stativ befestigtes Fläschchen *D* gesteckt ist. Zur Füllung des Apparates wird in *B* so viel Kalilauge vom spec. Gewicht 1,297 gebracht, dass *A* und *B* mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Dann wird der Stopfen mit dem Glasrohr *c* und dem Schlauch auf *B* aufgesetzt und auf den Ansatz über dem Hahn *b* ein Schlauch gezogen, durch welchen man so lange durchbläst, bis das Niveau in *A* unter den Hahn *a* gesunken ist. Nun wird dieser geschlossen. Das Rohr *B* ist mit Kalilauge gefüllt, ebenso *c* und der Schlauch. Das Fläschchen wird darauf mit derselben Kalilauge angefüllt und nach dem Oeffnen des Hahnes *a* in der Höhe am Stativ festgestellt, dass die gerade Durchbohrung des Hahnes *a* vollständig mit Kalilauge gefüllt ist. Nun ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Dreht man den Dreiweghahn *a* um 90°, so kann man das zu untersuchende Gas einleiten; nach dem Schliessen von *b* und der Umstellung von *a* fliesst, der Absorption folgend, Kalilauge aus *D* nach *B* und *A* und nach Beendigung der Absorption und Oeffnung von *b* fliesst die Lauge wieder nach *D* zurück und das Niveau in *a* stellt sich selbsthätig wieder ein.

[1]) A. Lange, Chem. Ind., 1900, S. 530.

Der Apparat ist für eine neue Untersuchung fertig. Man wird also gar nicht mehr durch die Arbeit mit Kalilauge belästigt und kann sehr viele Analysen — bis zu 414 — hintereinander ohne Erneuerung der Füllung ausführen.

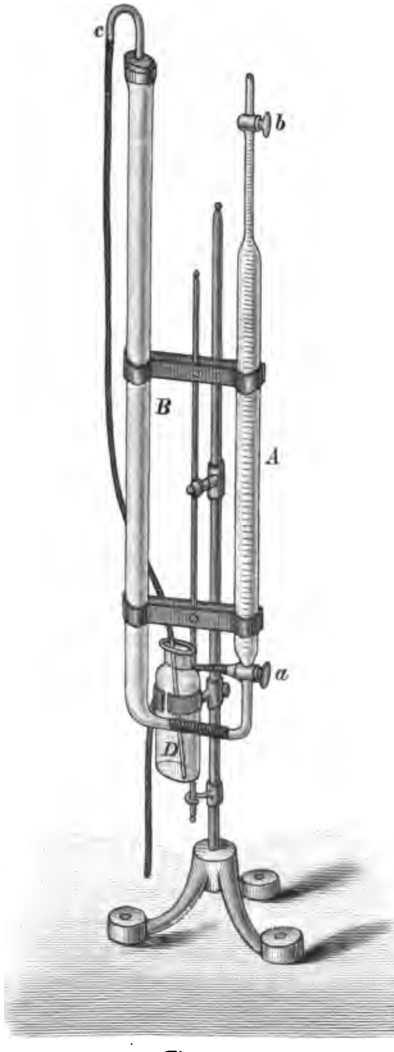


Fig. 47.

Die Untersuchung der Kohlensäure wird in folgender Weise ausgeführt. An die stehende Flasche wird ein mit Dichtung versehenes Anschlussstück fest angeschraubt und über dieses ein Schlauch gezogen. Man öffnet das Ventil der Flasche und regulirt so lange, bis man einen gleichmässigen, nicht zu starken Kohlensäurestrom erzielt hat. Dann verbindet man den Schlauch mit dem Hahn *a*, der so gestellt ist, dass die Kohlensäure in *A* eintritt; durch den offenen Hahn *b* entweicht die Luft. Nach einer Minute ist das Rohr *A* mit Kohlensäure gefüllt, man kann auch so lange einleiten, bis man in der oberen Verjüngung von *A* die nadeligen Krystalle des Kaliumbicarbonat sieht. Dann wird *b* geschlossen und nach Abnahme des Schlauches und dem dadurch bewirkten Druckausgleich mit der Luft wird *a* um 90° gedreht, so dass *A* und *B* miteinander communiciren. Die Kalilauge steigt sofort in *A* auf und durch allmähliches Horizontalstellen bewirkt man eine raschere Absorption in *A*, ohne dass ein Vacuum eintritt. Zum Schluss bewegt man das Rohr auf und nieder, stellt es fest und schreitet zur Ablesung. Zu dem Zwecke

wird die Flasche *D* gehoben und ihr Niveau mit dem Niveau in *A* gleich gestellt. Es ist klar, dass man sich auch ein- für allemal eine Correctionstabelle aufstellen kann und dann nur direct abzulesen braucht, ohne jedesmal die Flasche *D* bewegen zu müssen. Zwei aufeinander folgende Proben sollen keine grösseren Unterschiede als 0,05 Volumprocente ergeben. Da der obere Theil des Rohres *A* in $^1/_{20}$ ccm getheilt ist, kann man bis auf $^1/_{100}$ ccm schätzen und mit dieser Genauigkeit die Volumprocente Luft ablesen.

Zur Entnahme einer Probe aus dem flüssigen Inhalte einer Flasche legt man diese horizontal auf einen Bock oder Stuhl, so dass der Anschlussstutzen des Ventils nach oben zeigt. Beim langsamen Oeffnen des Ventils kann man meist einen brauchbaren, nicht zu heftigen Kohlensäurestrom erzeugen. (Man beobachtet stets, dass kleine Mengen fester Kohlensäure mit austreten.) Bei manchen Ventilen ist das Einstellen recht langwierig und der erzielte Strom ein stossweise heftiger, gelegentlich versagender, der bei der geringsten Bewegung am Ventil so stark wird, dass die Schläuche abspringen. Man kann in solchem Falle ein Reducirventil einschalten, muss dann aber natürlich längere Zeit Gas ausströmen lassen, damit der ganze Luftinhalt dieses Ventils ausgewechselt wird. Die erhaltenen Resultate stimmen, wie eine Reihe von Versuchen ergeben haben, genau mit den durch directe Entnahme vom Flaschenventil erhaltenen überein.

Um aus den für das Gas und die Flüssigkeit gefundenen Zahlen den wahren Gehalt der Kohlensäure an Luft zu finden, hat Holste[1]) eine Berechnung angegeben, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muss.

4. Untersuchung von flüssigem Chlor und hochgradigem Chlorgas; Bestimmung der Kohlensäure im elektrolytisch dargestellten Chlorgase. Man verfährt, wie unter 3. beschrieben, verwendet aber als Absorptionsflüssigkeit eine concentrirte Auflösung von Eisenchlorür, welche das Chlor unter Gelbfärbung reichlich und rasch aufnimmt, Luft und Kohlensäure aber übrig lässt. Behandelt man das Gas in einer zweiten Bürette mit Kalilauge, so werden Chlor und Kohlensäure gemeinsam absorbirt und man erfährt den Luftgehalt.

---

[1]) Holste, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie, 1897, S. 462.

Die Differenz ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure. Vorheriges Durchschütteln der benutzten Eisenchlorürlösung mit Kohlensäuregas dürfte empfehlenswerth sein. Das Verfahren ist von mir dem A. Lange'schen nachgebildet worden, hat aber im Fabrikbetriebe noch keine Anwendung gefunden.



Fig. 48.

b) M. Honigmann's Gasbürette[1]).

Anordnung. Die Bürette A (Fig. 48) besteht aus einer an beiden Enden verjüngten Messröhre, welche oben durch den einfachen Hahn a abgeschlossen ist, während das untere Ende b nur mit einem Stück starkwandigem Kautschukschlauch versehen wird, im Uebrigen aber offen bleibt. Die Nullmarke der in $^1/_5$ ccm getheilten Röhre befindet sich im unteren Theile und von ihr ab bis zum Hahnschlüssel beträgt der Inhalt der Bürette gerade 100 ccm. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich im Glascylinder C; in dieselbe lässt sich, da das angesteckte Schlauchende Biegsamkeit besitzt, die Bürette bis zu einem beliebigen Punkte eintauchen.

Handhabung. Die Bürette ist insbesondere zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der bei der Ammoniaksoda-Fabrikation verwendeten kohlensäurereichen Gasgemenge bestimmt. Man saugt so lange Gas durch dieselbe, bis alle Luft verdrängt ist, schliesst den Hahn a ab und senkt sie mit dem Schlauchende in den mit Kalilauge gefüllten Cylinder C bis gerade zum Nullpunkt ein, worauf man den Hahn a einen Augenblick lüftet, um atmosphärischen Druck herzustellen. Auf diese einfache Weise gelingt es, 100 ccm Gas zur Absperrung zu bringen. Die Absorption der Kohlensäure wird dadurch eingeleitet, dass man die Bürette zunächst ein Stück über den Nullpunkt eintaucht, damit ihre innere Wandung sich mit Kalilauge benetze, und sie sodann soweit aus der Flüssigkeit herauszieht,

[1]) Briefliche Mittheilung des Herrn Moritz Honigmann in Grevenberg-Aachen vom 15. März 1881.

dass das Schlauchende zwar darin verbleibt, die Bürette selbst aber über den Cylinderrand zu stehen kommt, so dass man dieselbe heberartig zur Seite und nach unten neigen kann. Sofort beginnt die Kalilauge einzutreten und nach mehrmaligem Hin- und Herwiegen ist die Absorption beendet. Jetzt senkt man die Messröhre wieder in die Flüssigkeit ein und zwar so weit, dass der innere und der äussere Flüssigkeitsspiegel in gleiches Niveau zu liegen kommen, worauf man die Ablesung vornehmen kann. Dieselbe ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure direct in Volumprocenten. Vollkommene Genauigkeit lässt sich von diesem Apparate nicht erwarten, doch zeichnet er sich durch Einfachheit der Construction und Handhabung aus und liefert das Resultat in wenigen Augenblicken. Nach jeder Absorption müssen Messröhre und Schlauch auf das Sorgfältigste mit Wasser ausgespült werden.

Anwendung:

Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas, in Kalkofen-, Saturationsgasen etc.

c) H. Bunte's Gasbürette.

Anordnung. Die Messröhre *A* (Fig. 49) trägt einen mit Marke versehenen Trichteraufsatz *t* und ist oben durch den Dreiweghahn *a* (vergl. S. 36), unten durch den einfachen Hahn *b* abgeschlossen, welcher in ein 4 bis 5 cm langes, nahezu capillares, keinesfalls weites Ansatzrohr endet. Der Raum zwischen diesen beiden Hähnen beträgt etwas mehr als 110 ccm und ist in Cubikcentimeter und deren Bruchtheile ($^1/_5$) getheilt. Der Theilstrich 100 fällt mit dem Schlüssel des oberen Hahnes *a* zusammen, der Nullpunkt liegt 6 bis 8 cm oberhalb des Hahnes *b* und die Theilung ist noch 10 ccm über jenen hinaus fortgesetzt. Die Messung eines Gases erfolgt bei dieser Bürette stets unter dem Druck der atmosphärischen Luft plus dem Druck der im Trichteraufsatze befindlichen, bis zur Marke reichenden Wassersäule.

Die Messröhre hängt in einem eisernen Stative mit leicht auslösbarer Klammer; ein zweiter Arm dieses Stativs trägt den Trichter *B*, welcher durch einen Kautschukschlauch von etwa 3 mm Weite mit der capillaren Ausflussspitze der Bürette verbunden werden kann.

Man bedarf ferner eines kleinen Napfes *C* aus Glas oder Porzellan, welcher zur Aufnahme des Absorptionsmittels dient,

und zweier Saugflaschen, deren Einrichtung ohne Weiteres durch die Abbildung verständlich wird. Die Flasche *D* ist dazu bestimmt, Wasser in die Bürette einzudrücken oder auch daraus abzusaugen. In beiden Fällen steckt man das Kautschukende *n* an die Bürettenspitze *b* an, während man gleichzeitig mit dem

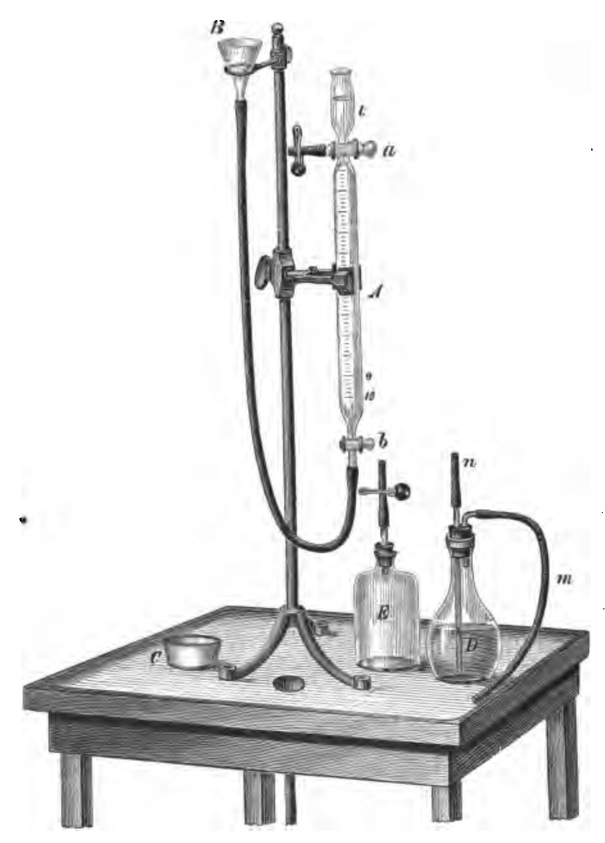


Fig. 49.

Munde Luft in das Rohr *m* einbläst, so dass während des Ansteckens durch *n* stetig Wasser ausfliesst, sich also keine Lufteinsackung bilden kann, eine Massregel, deren Beobachtung **nie** versäumt werden darf. Gilt es, grössere Flüssigkeitsmengen aus der Bürette abzusaugen, so kann man sich der Flasche *E* bedienen, welche ohne Weiteres mit dem Schlauchstück an die Bürettenspitze angesetzt wird, nachdem man dieselbe vorher mit Hilfe einer Wasserluftpumpe evacuirt hatte.

Bezüglich der von O. Bleier[1]) vorgeschlagenen Abänderungen muss auf das Original verwiesen werden.

Handhabung. Man füllt die Bürette durch den Trichter *B* mit Wasser bis dieses in den Trichteraufsatz *t* einzutreten beginnt, schliesst die Hähne und zieht den Kautschukschlauch von der Bürettenspitze ab. Hierauf setzt man die Längsbohrung des Hahnes *a* mit dem bereits gefüllten Gaszuleitungsrohr in Verbindung und bewirkt die Ansaugung des Gases durch Ausfliessenlassen von Wasser aus der Hahnspitze *b*. Man lässt geflissentlich etwas mehr als 100 ccm, z. B. 105 ccm Gas, in die Bürette eintreten und bewirkt hierauf die Einstellung auf die Nullmarke in folgender Weise:

Man drückt mit Hilfe der Flasche *D* so viel Wasser in die Bürette, dass eine Comprimirung des Gases auf etwa 95 ccm eintritt, dann schliesst man den Hahn *b*, nimmt die Flasche *D* wieder ab und bewirkt durch vorsichtiges Drehen des Hahnes *b* den Wiederausfluss des Wassers bis genau zur Nullmarke. Das Gas steht jetzt noch immer unter Ueberdruck und man hat nun durch eine letzte Operation denjenigen Druck herzustellen, unter welchem beim vorliegenden Apparate jede Messung ohne Ausnahme stattfinden soll. Zu dem Ende füllt man den Trichteraufsatz *t* bis zur Marke mit Wasser und öffnet den Hahn *a* einen Augenblick nach oben, wobei der Gasüberschuss durch das Wasser entweicht. Jetzt befinden sich in der Bürette genau 100 ccm Gas vom Druck der Atmosphäre plus dem Druck der im Trichteraufsatz stehenden Wassersäule.

Es braucht wohl kaum besonders ausgesprochen zu werden, dass man die Füllung der Bürette ebenso gut auf die Weise bewerkstelligen kann, dass man das zu untersuchende Gas mittelst einer Kautschukpumpe oder eines anderen Aspirators so lange durch die Messröhre saugt, bis alle Luft verdrängt ist, und dass man dann erst mit Hilfe der Flasche *D* in der beschriebenen Weise Sperrwasser von unten in dieselbe eindrückt, auf die Nullmarke einstellt, den Trichteraufsatz bis zur Marke mit Wasser füllt und durch vorübergehendes Oeffnen des Hahnes *a* den Ueberdruck aufhebt.

Um nun einen Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen, gilt es, eine geeignete Absorptionsflüssigkeit in die Bürette ein-

[1]) O. Bleier, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1895, Bd. 28, S. 2423.

zuführen. Man saugt zunächst das darin befindliche Wasser unter Anwendung der Flasche *D* bis zum Hahn *b* ab, schliesst diesen und taucht die Bürettenspitze in den die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Napf *C*. Wird jetzt der Hahn *b* aufs Neue geöffnet, so dringt ein dem des abgesaugten Wassers fast gleiches Volumen Absorptionsflüssigkeit in die Bürette ein und steigt dabei ihres höheren specifischen Gewichtes halber zwar nicht ganz, aber doch beinahe bis zur Nullmarke empor. Auf jeden Fall genügt die eingedrungene Flüssigkeitsmenge zur Entfernung des zu bestimmenden Gasbestandtheils, und es bleibt, um diese herbeizuführen, nur noch übrig, Gas und Flüssigkeit in innige Berührung zu bringen. Zu dem Ende fasst man die Bürette nach Abschluss des Hahnes *b* am Trichteraufsatz, dessen Oeffnung dabei mit dem Ballen der Hand verschliessend, und bewegt sie, die Griffe der Hahnschlüssel nach oben gerichtet, in horizontaler Lage wiegend hin und her. Nach erfolgter Absorption senkt man die Bürettenspitze aufs Neue in den Napf *C* und öffnet den Hahn *b*, worauf an Stelle des absorbirten Gases Flüssigkeit in die Bürette eindringt. Bleibt nach Wiederholung der beschriebenen Operationen der Flüssigkeitsstand der nämliche, so kann die Ablesung vorgenommen werden. Vorher aber hat man das Gas noch unter den richtigen Druck zu bringen. Dies geschieht in der Weise, dass man aus dem Trichteraufsatz Wasser in die Bürette einfliessen lässt, was gleichzeitig ein Abspülen der inneren Wandung zur Folge hat, und dass man hierauf, während der Hahn *a* nach oben geöffnet bleibt, das eingeflossene Wasser bis zur Trichtermarke ergänzt.

Um das Absorptionsmittel durch Auswaschen zu entfernen, öffnet man beide Hähne, während ein stetiger, angemessener Wasserzufluss in den Trichteraufsatz stattfindet, und lässt das Durchfliessen des Wassers durch die Bürette so lange andauern, bis die ursprüngliche Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist. Ein Gasverlust kann hierbei nicht eintreten und deshalb wird es möglich, nach erfolgtem Absaugen des in der Bürette befindlichen Wassers ein anderes Reagens in diese eintreten zu lassen und durch dasselbe einen zweiten Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen. In gleicher Weise lässt sich nach jedesmaligem Auswaschen unter Anwendung geeigneter Absorptionsflüssigkeiten ein dritter und vierter Gasbestandtheil entfernen und volumetrisch bestimmen. Es muss jedoch darauf aufmerksam gemacht werden,

dass dieses Verfahren des Auswaschens um deshalb einen merkbaren Fehler im Gefolge haben kann, weil es eine beträchtliche Menge Wasser erfordert und dieses eine gewisse absorbirende Wirkung auf das Gas äussert. Man wird deshalb, wenn es sich um die Erlangung möglichst richtiger Resultate handelt, immer besser thun, die Absorptionsflüssigkeit durch Absaugen aus der Bürette zu entfernen und das Auswaschen durch wiederholtes Eintretenlassen einer auf nur wenige Cubikcentimeter bemessenen Wassermenge zu bewirken, die dann nach dem Umschwenken ebenfalls jedesmal wieder durch Absaugen entfernt wird.

Anwendung:

1. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-, Kalkofen-, Generatorgasen etc. Als Absorptionsmittel dient mässig starke Kalilauge.

2. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft. Als Absorptionsmittel dient alkalische Pyrogallussäure. Um letztere nicht zu verschwenden, bringt man sie in ganz concentrirte, wässerige Lösung, führt diese zunächst in die Bürette ein und lässt erst im Anschluss daran die Kalilauge aufsteigen.

3. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in einem Verbrennungsgase. Man absorbirt die Kohlensäure mit Kalilauge, wäscht aus und absorbirt den Sauerstoff mit Pyrogallussäure in stark alkalischer Lösung. Nach abermaligem Auswaschen verbleibt der Stickstoff als Rest.

4. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Hochofen-, Generatorgasen etc. Man absorbirt wie bei 3. Kohlensäure und Sauerstoff, hierauf Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung, verdrängt diese durch Wasser und bringt schliesslich den verbliebenen Stickstoff zur Messung.

C. Bestimmung von Gasen unter Anwendung von Apparaten mit gesonderter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

Statt die Absorption eines Gasbestandtheils in der Messröhre selbst vorzunehmen, bewerkstelligt man dieselbe vielfach in einem besonderen Gefässe, welches zur Aufbewahrung des

Absorptionsmittels dient und in welchem man das zu untersuchende Gas nach vorgenommener Messung mit diesem in Berührung bringt. Nach Beendigung der Absorption führt man dann den verbliebenen Gasrest wieder in die Messröhre über und bestimmt sein Volumen. Aus der Differenz beider Messungen ergiebt sich das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils. Es gestattet dieses Verfahren eine weitgehende Ausnutzung des Absorptionsmittels und macht nicht nach jeder Bestimmung die Reinigung der Messröhre nöthig, vielmehr lassen sich mit seiner Hilfe Hunderte von Messungen hintereinander ausführen, ohne dass eine wesentliche Zwischenarbeit und zuvor die Reinigung und Neufüllung des Apparates nöthig wird.

Mess- und Absorptionsgefäss müssen hierbei in dauernde oder vorübergehende Verbindung gebracht werden können; man bewirkt diese in der Regel durch ein enges Capillarrohr, dessen Inhalt kaum $^1/_{10}$ ccm beträgt; die darin befindliche Luftmenge, welche sich dem untersuchten Gase beigesellt, ist mithin eine so geringfügige, dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf den Ausfall des Resultates ausübt. In besonderen Fällen bleibt es auch unbenommen, dieses capillare Verbindungsrohr mit Wasser zu füllen und so die Luft daraus zu verdrängen.

Der erste Apparat dieser Art ist von C. Scheibler construirt worden. Derselbe diente dem speciellen Zwecke, den Kohlensäuregehalt der Saturationsgase in Zuckerfabriken zu ermitteln, und ist neben anderen Apparaten in des Verf. „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase“ beschrieben worden. Derselbe hat s. Z. treffliche Dienste geleistet, dürfte aber inmittelst anderen, einfacheren Apparaten das Feld geräumt haben. Gleiches gilt von dem früher ebenfalls viel benutzten M. Liebig'schen Apparate.

a) M. H. Orsat's Apparat[1]).

Anordnung. Die Messröhre *A* (Fig. 50) fasst von der in ihrem unteren Theile befindlichen Nullmarke bis zum oberen capillaren Ende 100 ccm, ihre Theilung ($^1/_5$) erstreckt sich jedoch

[1]) Der Orsat'sche Apparat ist dem wenig bekannten Apparate von Schlösing und Rolland nachgebildet und beruht gleich diesem auf einem zuerst von Regnault und Reiset angewendeten Princip. Derselbe hat ausserordentliche Verbreitung und vielfache Abänderung erfahren. Letztere erfolgte z. B. durch J. Salleron, J. Aron, Ferd. Fischer, Rob. Muencke,

nur auf 40 ccm und hört dort auf, wo die Röhre durch Aufblasen erweitert worden ist. Um den Gasinhalt der Messröhre dem Einfluss äusserer Temperaturschwankungen zu entziehen, ist letztere mit einem oben und unten durch Gummistopfen geschlossenen, mit Wasser gefüllten Mantelrohr umgeben, auf welchem sich ein weisser Milchglas-Hintergrund befindet, von dem sich die schwarze Scala der Messröhre scharf abhebt. Mit ihrem unteren Ende steht die Bürette in Schlauchverbindung mit der zu zwei Drittel mit Wasser gefüllten Niveauflasche *B*, an das andere schliesst sich ein rechtwinkelig abgebogenes, gläsernes Capillarrohr *r* an, welches in den vertikal und nicht wie bei den neuerdings gelieferten Apparaten horizontal stehenden Dreiweghahn *h* mündet und durch eine Holzumfassung vor dem Zerbrechen geschützt ist. Von diesem zweigen rechtwinkelig nach unten die einfachen Glashähne *h'*, *h''*, *h'''* ab, deren Röhren ebenfalls capillar sind und welche durch Schlauchstücke in Verbindung mit den drei **U**-förmig gebogenen und mit Glasröhrenbündeln gefüllten Absorptionsgefässen *C'*, *C''*, *C'''* stehen, deren erstes mit Kalilauge, deren zweites mit alkalischer Pyrogallussäure, deren drittes mit Kupferchlorürlösung

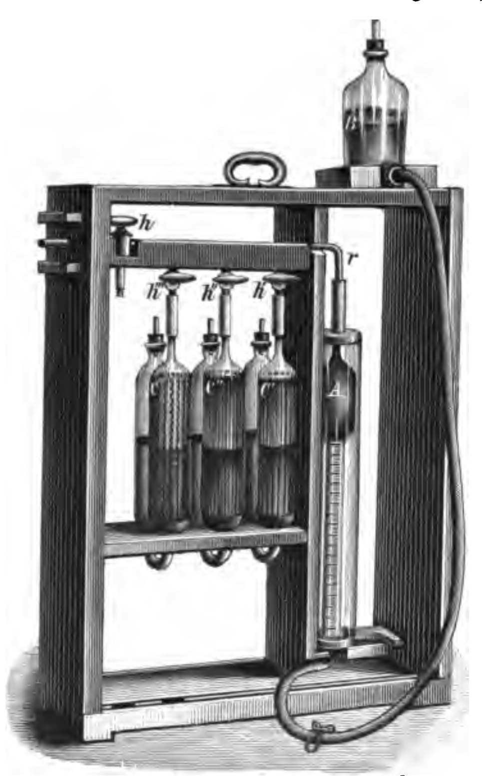


Fig. 50.

E. Tomson, Corn. Heinz, H. Petrzilka, O. Bleier, P. Fuchs, H. Fahlenkamp u. A. Besonders verbreitet ist der von Dr. Rob. Muencke in Berlin NW., Luisenstrasse 58 gelieferte Orsat-Apparat, dessen Beschreibung hier genügen möge.

und in die Glasröhren eingeschobenen Spiralen aus Kupferdraht gefüllt ist. An Stelle der leicht zerbrechlichen und theueren Glashähne empfiehlt P. Naef[1]) Schlauchventile mit eingesetztem, nahezu kugelförmigem Glaskörper, W. Olschewsky[2]) dagegen Quetschhähne. Ferner möge hier eingeschaltet werden, dass G. Lunge[3]) die Anwendbarkeit des Orsat'schen Apparates dadurch zu erweitern suchte, dass er ihn mit Verbrennungscapillare für die Bestimmung von Wasserstoff (s. d.) versah, und dass Wilh. Thörner[4]) sogar einen mit allen Vorrichtungen für die Verbrennungsanalyse, selbst mit Knallgasentwickler, Explosionspipette und Inductionsapparat ausgestatteten Universalapparat construirt hat, was wohl etwas zu weit gegangen sein dürfte. Auch von Eduard Hankus[5]) ist ein derartiger Universalapparat construirt worden.

Die vorerwähnten Absorptionsflüssigkeiten dienen zur Aufnahme von Kohlensäure beziehentlich Sauerstoff und Kohlenoxyd, wie denn der Apparat vorwiegend zur Untersuchung von Verbrennungsgasen bestimmt ist. Die Absorption des Sauerstoffs lässt sich auch durch feuchten Phosphor bewerkstelligen; soll dies geschehen, so giebt man dem Gefässe C'' oben eine kleine, durch einen weichen Gummistopfen verschliessbare Tubulatur, durch welche man unter Wasser dünne Phosphorstängelchen eintragen kann, bis das Gefäss gefüllt ist. Eine Glasrohreinlage erfolgt in solchem Falle nicht. Die Absorptionsgefässe werden bis reichlich zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt und diese sodann bis zu der im capillaren Halse angebrachten Marke emporgezogen. Das Emporziehen erfolgt einfach auf die Weise, dass man bei geöffnetem Verbindungshahn die Wasserfüllung der Bürette A ablaufen lässt, zu welchem Zwecke die Niveauflasche B natürlich gesenkt werden muss. Um endlich die Absorptionsflüssigkeiten vor der Einwirkung der Luft zu schützen, schliesst man die Ausgangsenden der Absorptionsgefässe durch Aufstecken kleiner Ballons aus Kautschukmembran ab. Der Apparat befindet sich in einem tragbaren, an beiden Seiten durch Schiebethüren verschliessbaren Holzkasten.

---

[1]) P. Naef, Chem. Industrie, 1885, S. 289.

[2]) W. Olschewsky in Jul. Post, Chem. techn. Analyse, 2. Aufl., II, S. 72.

[3]) G. Lunge, Chemiker-Ztg., 1882, S. 262.

[4]) Wilh. Thörner, Chemiker-Ztg., 1891, S. 768.

[5]) Eduard Hankus, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1899, S. 81.

Handhabung. Man stellt die Niveauflasche *B* hoch, öffnet den Hahn *h* und lässt die Messröhre *A* sich bis zur Capillare mit Wasser füllen. Hierauf verbindet man das Ausgangsende der Capillare mit dem Saugrohre, durch welches die Gasprobe entnommen werden soll, die nach unten gerichtete Bohrung des Dreiweghahns *h* aber mit einer Saugpumpe aus Kautschuk, und entfernt mit Hilfe dieser die Luft aus der Rohrleitung. Die Ansaugung der Gasprobe wird hierauf einfach dadurch bewirkt, dass man die Niveauflasche *B* senkt und den Hahn *h* um 90° dreht. Man lässt das Wasser etwas bis unter die Nullmarke abfliessen, schliesst den Hahn *h* ab, comprimirt das Gas durch Heben der Niveauflasche *B* so weit, dass das Wasser bis über die Nullmarke emporsteigt, kneift den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern oder einem Quetschhahn zu und lässt hierauf, nachdem man die Niveauflasche *B* wieder gesenkt hat, durch vorsichtiges Lüften des Schlauchs den Wasserüberschuss bis zur Nullmarke austreten. Schliesslich hat noch ein momentanes Oeffnen des Hahnes *h* zu erfolgen, um atmosphärischen Druck herzustellen, worauf sich in der Messröhre genau 100 ccm Gas abgesperrt befinden.

Nun schreitet man zur Absorption. Zuerst bestimmt man den Gehalt an Kohlensäure, indem man das Gas in die U-Röhre C' überfüllt. Das geschieht in der Weise, dass man die Niveauflasche *B* hebt und gleichzeitig den Hahn h' öffnet. Die Absorption kann dadurch beschleunigt werden, dass man das Gas durch wechselweises Senken und Heben der Niveauflasche zwischen *C* und *A* herüber und hinüber wandern lässt, während welcher Operation der Hahn h' geöffnet bleiben kann. Zuletzt wird der Flüssigkeitsspiegel in C' auf die Marke eingestellt und der Hahn h' geschlossen. Nun kann die Ablesung vorgenommen werden, nachdem man die Niveauflasche so weit gehoben hat, dass ihr Inhalt mit dem in der Messröhre befindlichen Wasser gleichen Stand zeigt. Die eingetretene Volumenabnahme zeigt den Kohlensäuregehalt unmittelbar in Procenten an. In ganz gleicher Weise absorbirt man der Reihe nach in Gefäss C'' den Sauerstoff, in Gefäss C''' das Kohlenoxyd und findet schliesslich als nichtabsorbirbaren Rest den vorhandenen Stickstoff. Wird die Sauerstoffabsorption durch feuchten Phosphor bewirkt, so kann das erwähnte Herüber- und Hinüberfüllen des Gases als zwecklos unterlassen werden. Da letztgedachte Operation auf

die Dauer sehr ermüdend werden kann, so hat Rodolfi Namias[1]) eine Vorrichtung zur automatischen Bewegung des der Untersuchung mit dem Orsat'schen Apparate unterliegenden Gases angegeben. A. le Docte[2]) in Gembloux, Belgien (D. R.-P. 107590 v. 6. Oct. 1898) bedient sich zu gleichem Zwecke eines Schlittens mit Ausgleichkette und Gegengewicht, auf welchem die Niveauflasche befestigt ist. Auch von C. Cario[3]) in Magdeburg (D. R.-P. 98667 v. 16. Sept. 1897) ist ein vom Orsat'schen etwas abweichender, aber ebenfalls automatisch betriebener Apparat zur Untersuchung von Gasgemischen durch Absorption angegeben worden. Gleiches gilt von der Commandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trockenanlagen L. Kaufmann & Co. in Aachen, deren Apparat, „Ados" genannt, die Vornahme von Heizgasanalysen automatisch gestattet und das Ergebniss fortlaufend registrirt[4]).

Anwendung:

Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in künstlich hergestellten Gasmischungen oder in Hochofen-, Flammofen- und sonstigen Rauchgasen.

Als Absorptionsflüssigkeit pflegt man zu verwenden:

für Kohlensäure Kalilauge von 1,20 spec. Gew.,

für Sauerstoff ebensolche Kalilauge, der man pro Gefässfüllung 15 bis 25 g Pyrogallussäure zugesetzt hatte, oder statt dessen Phosphor und Wasser,

für Kohlenoxyd ammoniakalisches Kupferchlorür (S. 84).

Zur Controle der Feuerungsanlagen genügt in der Regel schon die Bestimmung der Kohlensäure in den Rauchgasen. Ueber die Berechnung der Wärmeverluste durch die Rauchgase findet man Aufschluss in G. Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation, 3. Aufl., Berlin 1900, S. 130, und nach Bearbeitung durch Ferd. Fischer in G. Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Berlin 1899, Bd. I, S. 216.

Ein nicht eigentlich dem Zwecke der Gasanalyse dienender, aber doch zur annähernden Beurtheilung des Verlaufes der Ver-

[1]) Rodolfi Namias, Stahl und Eisen, 1890, S. 788.

[2]) A. le Docte, Chem. Ztg., 1900, S. 375.

[3]) C. Cario, Chem. Ztg., 1898, S. 977.

[4]) Chem. Ztg., 1901, Rep., S. 26.

brennung bei einer Heizanlage brauchbarer, durch Eigenart und Einfachheit ausgezeichneter Apparat ist die von W. Hempel[1]) angegebene Gaslaterne, deren Princip darin besteht, dass eine Flamme ihre Grösse mit dem Sauerstoffgehalt des Gases, in welchem sie brennt, verändert.

Von Ferd. Fischer[2]) ist der Orsat'sche Apparat zur Bestimmung des Gehaltes der Röstgase an Gesammtsäure ($SO_2 + SO_3 + H_2SO_4$), sowie an Sauerstoff verwendet und empfohlen worden. Als Sperrflüssigkeit soll in diesem Falle Petroleum verwendet werden.

b) Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in relativ kohlensäurearmen Gasgemengen.

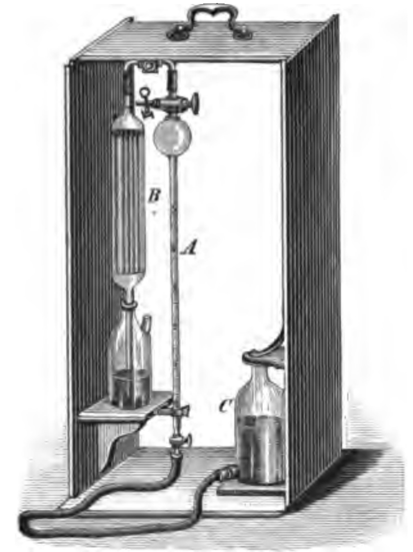


Fig. 51.

Zur volumetrischen Bestimmung relativ kleiner Kohlensäuregehalte, wie sie in Grubenwettern u. a. m. auftreten und welche, obwohl nur zu wenigen Procenten ansteigend, den Athmungsprocess doch bedenklich zu beeinträchtigen vermögen, kann man sich des in Fig. 51 abgebildeten, einfachen Apparates bedienen, welcher auf gleichem Princip wie der Orsat-sche beruht.

Die Messröhre *A* ist oben durch einen Dreiweghahn, unten durch einen einfachen Hahn geschlossen und fasst vom Nullpunkte ab 100 ccm. Ihre Kugel nimmt die Hauptmenge des Gases auf, der cylindrische Theil ist in $^1/_{10}$ ccm getheilt, dabei aber so eng, dass sein Fassungsraum nur 5 ccm beträgt. Das untere Ende der Messröhre steht durch einen engen Gummischlauch mit der Niveauflasche *C* in Verbindung, welche reines Wasser enthält; von dem oberen Ende führt ein gläsernes Capillarrohr nach dem Absorptionsgefäss *B*, welches bis zur Marke mit Kalilauge gefüllt ist. Die Füllung der Messröhre mit dem zu untersuchenden Gase erfolgt durch den Quetschhahn-

[1]) W. Hempel, Chem. Ind., 1896, S. 98.
[2]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. Journ., Bd. 258, S. 28.

ansatz des oberen Dreiweghahnes, im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates genau diejenige des Orsat'schen. Die Anbringung eines Hahnes im unteren Theile der Röhre ist nöthig, weil es sich im vorliegenden Falle um eine besonders scharfe Einstellung der Sperrflüssigkeit handelt, welche ohne denselben nur schwierig möglich ist. Sobald die in den communicirenden Gefässen *A* und *C* enthaltenen Flüssigkeiten in gleiches Niveau gebracht worden sind, schliesst man den Hahn ab und nimmt dann erst die Ablesung vor.

Anwendung:

Bestimmung der Kohlensäure in künstlich dargestellten Gemischen von Luft und Kohlensäuregas, in den Wettern der Stein- und Braunkohlengruben, in Brunnen-, Keller-, Grund-, Gräber-, Athmungsluft, in kohlensäurearmen Verbrennungsgasen u. s. w.

c) O. Lindemann's Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs.

(Vom Verfasser abgeändert.)

In ähnlicher Weise lässt sich der Sauerstoffgehalt vieler Gasgemenge unter Anwendung von feuchtem Phosphor als Absorptionsmittel bestimmen. Die Bestimmung wird nicht beeinträchtigt durch das Vorhandensein anderer Gase, sofern diese nicht vom Wasser aufgenommen werden oder einen störenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion auszuüben vermögen (vergl. S. 79). Insbesondere ist es die Kohlensäure, welche sich dabei nahezu indifferent verhält, was in vielen Fällen willkommen sein kann.

Der hierbei verwendete Apparat ist in Fig. 52 abgebildet. Die Messröhre *A* trägt oben ein Dreiweghahn, besitzt unten aber keinen Hahnverschluss; ihr Inhalt beträgt von der Nullmarke ab 100 ccm, doch erstreckt sich die bis zu $^1/_{10}$ ccm gehende Theilung nur auf den cylindrischen Rohrtheil und umfasst im Ganzen 25 ccm. Die Niveauflasche *C* enthält Wasser, das Absorptionsgefäss *B* ist mit dünnen Phosphorstangen, im Uebrigen aber bis in die Capillare ebenfalls mit Wasser gefüllt. Die Einführung des zu untersuchenden Gases in die Messröhre erfolgt durch den Quetschhahnansatz des Dreiweghahnes; im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates derjenigen des Orsat'schen völlig gleich.

Anwendung:

1. Bestimmung des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft (kohlensäurefreier oder kohlensäurehaltiger), in Grund-, Gräber-, Athmungsluft, Luft aus den Weldon'schen Oxydirern, in Bessemer-, Bleikammergasen u. a. m.

2. Ermittelung des Sauerstoff-, Stickstoff-Verhältnisses in nichtabsorbirbaren Gasresten, wie solche bei der Behandlung von Gasgemengen, z. B. von Röstgasen, Gasen von der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids oder des Chlors nach Deacon's Verfahren, mit alkalischen Flüssigkeiten übrig bleiben.

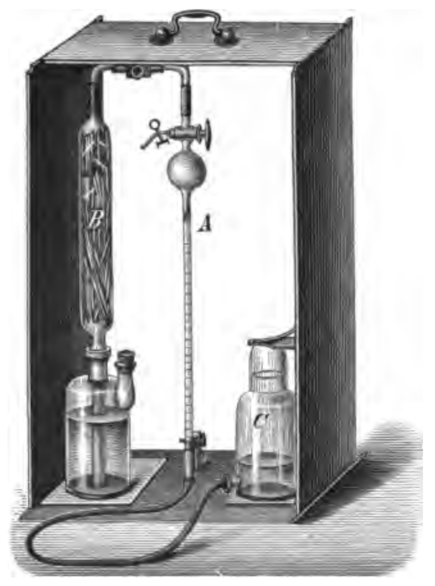


Fig. 52.

d) Walther Hempel's Apparate.

Eine überaus wichtige Verbesserung haben die Apparate für die absorptiometrische Gasanalyse durch Walther Hempel[1]) erfahren. Es besteht dieselbe in der Anwendung zweckmässig construirter Gaspipetten nach Ettling-Doyère's Princip, deren jede zur Aufnahme eines bestimmten Gasbestandtheils dient und mit Hilfe einer leicht auslösbaren Verbindungscapillare nach Erforderniss an die Gasbürette angesetzt und von dieser wieder abgenommen werden kann. Auf solche Weise erreicht man den Vortheil, die Operationen des Messens eines Gases und seiner Behandlung mit einem oder mit mehreren Absorptionsmitteln hintereinander getrennt und in aller Ruhe vornehmen, die Behandlung selbst aber zu einer sehr wirkungsvollen gestalten zu können. In Folge dessen führt das Arbeiten mit den Hempel'schen

---

1) Walther Hempel, Ueber technische Gasanalyse, Habilitationsschrift, Dresden 1877; Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880; Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 29.

Apparaten[1]) zu Ergebnissen von einer Genauigkeit, wie sie sonst auf dem Wege der technischen Gasanalyse und unter Anwendung von wässerigen Sperrflüssigkeiten nicht zu erreichen sind.

1. Die Gasbürette.

a) Die einfache Gasbürette.

W. Hempel's Gasbürette (Fig. 53) besteht aus zwei communicirenden, cylindrischen Glasröhren von etwa 1,5 cm Weite und 65 bis 68 cm Länge. Die Messröhre *A* endet oben in ein 1 mm weites und 3 cm langes Capillarrohr, auf welches ein 5 cm langes Stück Kautschukschlauch aufgesteckt und durch Umschnürung mit besponnenem Kupferdraht gasdicht festgebunden ist. Es ist unerlässlich, für diesen Verschluss, sowie für den Verschluss der unten zu besprechenden Gaspipetten besten, starkwandigen, schwarzen Schlauch von ungefähr 2 mm innerem und 6 mm äusserem Durchmesser zu wählen. Dicht über dem Ende der Glascapillare trägt das Schlauchstück einen kleinen, 5 cm langen Quetschhahn, der beim Nichtgebrauch abgenommen werden muss. Vom Quetschhahnverschluss ab bis zur untersten 3 bis 4 cm über dem Rande des Bürettenfusses liegenden Marke fasst die Messröhre 100 ccm; die Theilung geht bis zu $^1/_5$ ccm, erstreckt sich auf die ganze Röhrenlänge und läuft, von unten ab gerechnet, links von 0 bis 100, rechts von 100 bis 0. Die Messröhre ist vertikal in einen aus dünnwandigem, eisernem Hohlguss oder wohl auch aus schwarzem, polirtem Holz hergestellten Fuss eingekittet, derart, dass ihr unteres, verjüngtes und seitlich abgebogenes Ende durch die Wandung dieses Fusses hindurchgeführt ist. Einen gleichen Fuss besitzt die oben offene Niveauröhre *B*; ihr Rohrende ist mit demjenigen der Messröhre *A* durch einen 120 cm langen, dünnen Gummischlauch verbunden, in dessen Mitte man, um die Entleerung und Reinigung zu erleichtern, ein kurzes Stück Glasrohr einschaltet und dessen Beweglichkeit ein beliebiges Hoch- und Tiefstellen der Niveauröhre *B* gestattet.

b) Die Gasbürette mit Wassermantel.

Um die mit der Hempel'schen Bürette ausgeführten Messungen zu möglichst genauen zu machen und das darin ab-

[1]) Die Hempel'schen Apparate werden u. A. in sehr guter Ausführung geliefert von Oskar Leuner, Mechanisches Institut der Technischen Hochschule in Dresden-A., Lannerstrasse 3.

gesperrte Gas constant auf gleicher Temperatur zu erhalten, kann man die Messröhre mit einem 3 cm weiten Glasrohr umgeben und den Zwischenraum mit Wasser füllen. Die Gasbürette mit Wassermantel ist in Fig. 54 abgebildet und es



Fig. 53. Fig. 54.

bleibt nur noch hinzuzufügen, dass das mit Gummistopfen dicht eingesetzte Mantelrohr oben und unten mit kleinen Tubulaturen t und t_1 versehen ist, die zur Füllung und Entleerung oder wohl auch zum unausgesetzten Durchfluss von gleichmässig temperirtem Wasser dienen und für gewöhnlich durch kleine Pfropfen verschlossen werden. Für weitaus die meisten Fälle ist jedoch die Anbringung eines Wassermantels entbehrlich.

c) Die abgeänderte Winkler'sche Gasbürette.

Zur Untersuchung von Gasgemengen, welche nicht über Wasser abgesperrt werden können, weil einzelne ihrer Bestandtheile leicht und reichlich davon aufgenommen werden, benutzt man eine Bürette, die aus der S. 88 beschriebenen hervorgegangen ist und die Hempel deshalb die abgeänderte Winkler'sche Gasbürette genannt hat. Dieselbe ist (Fig. 55) unten durch einen Dreiweghahn *c*, oben durch den einfachen Glashahn *d* oder auch durch einen Quetschhahn abgesperrt und der Raum zwischen beiden in genau 100 Theile (annähernd Cubikcentimeter), diese aber wieder in Fünftel getheilt. Vor der Einfüllung der Gasprobe muss die Messröhre vollkommen ausgetrocknet werden, nach Befinden dadurch, dass man sie erst mit Alkohol, dann mit Aether ausspült und nun einen raschen Luftstrom hindurchführt. Die Füllung erfolgt mittelst Durchleitens des Gases bis zur Verdrängung aller Luft, wobei man den Quetschhahnansatz des Hahnes *c* mit der Gasquelle, den Hahn *d* mit dem Aspirator in Verbindung setzt oder auch umgekehrt verfährt. Im Uebrigen sind Anordnung und Handhabung dieselben wie bei der Hempel'schen Bürette.

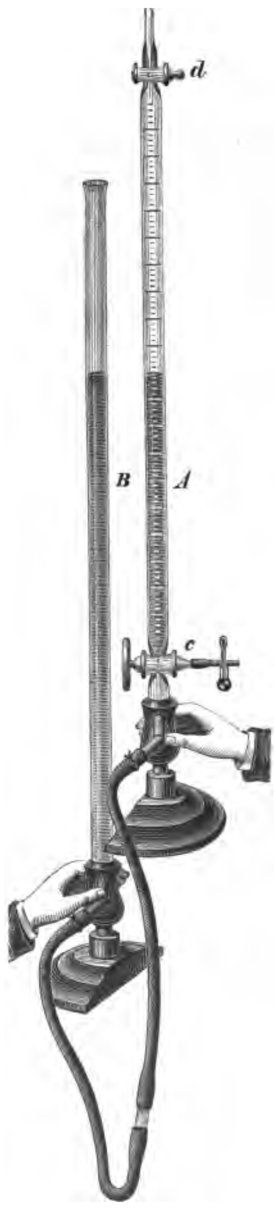


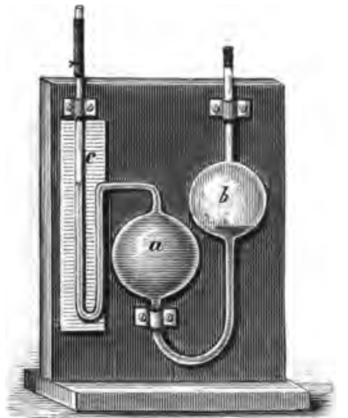
Fig. 55.

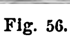
2. Die Gaspipette.

a) Die einfache Absorptionspipette.

Die einfache Absorptionspipette besteht aus zwei auf ein Holzstativ (Fig. 56) oder ein eisernes Stativ (Fig. 57) befestigten Glaskugeln *a* und *b*, die durch ein gebogenes Rohr communiciren und an deren erste eine heberartige Capillarröhre *c* angesetzt ist, die einige

Centimeter über das Stativ hinausragt und in ein Stück dickwandigen Gummischlauch endet. Die Kugel *a* hat ungefähr 200 ccm Inhalt, die Kugel *b* soll 150 ccm fassen; ist letztere kleiner, was durch Verschulden des Glasbläsers sehr oft vorkommt, so ist die Pipette zu verwerfen. Um die Füllung vorzunehmen, giesst man die Absorptionsflüssigkeit mittelst eines Trichters in die weite Rohrmündung von *b* ein und saugt durch die Capillare *c* die in *a* befindliche Luft mit dem Munde ab, bis der Flüssigkeitsstand in *c* die aus der Abbildung ersichtliche Höhe erreicht hat. Die Pipettenkugel *a* ist dann vollständig gefüllt, während die Kugel *b* nahezu leer bleibt und




Fig. 56.

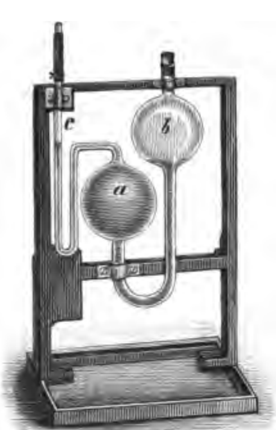
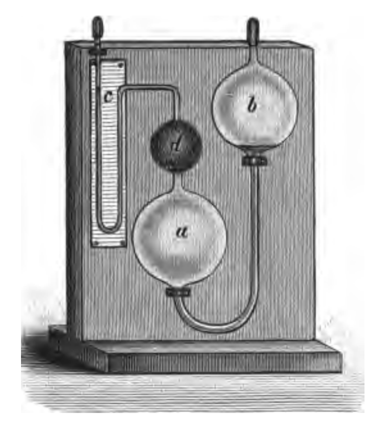


Fig. 57.

Raum genug bietet, um beim Einfüllen eines Gases in die Pipette durch das Capillarrohr *b* die aus *a* verdrängte Flüssigkeit aufzunehmen. Während des Gebrauches der Pipette wird ihr Schlauchansatz mit einem kleinen Quetschhahn verschlossen, der jedoch bei der späteren Aufbewahrung derselben entfernt und durch ein eingeschobenes Glasstäbchen ersetzt werden muss. Man schiebt das Glasstäbchen immer bei geschlossenem Quetschhahn ein und entfernt diesen dann erst, weil im anderen Falle Luft in die Capillare gedrückt und der Flüssigkeitsfaden zerrissen wird. Sollte letzteres geschehen sein, so muss man die Capillare durch kurzes Saugen am Rohransatz von *b* nach *a* hin entleeren und sie sodann durch Einblasen von Luft nach *b* wieder füllen. Der Rohransatz von *b* wird während der Aufbewahrung der Pipette mit einem kleinen Kork verschlossen, doch sei es immer das Erste, denselben vor der Benutzung

wieder abzunehmen. Jede Pipette wird mit einer auf das Stativ befestigten Etikette versehen, welche ihren Inhalt bezeichnet.

Handelt es sich um die Entfernung eines Gasbestandtheiles unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure als Absorptionsmittel (S. 74), so bedient man sich nach W. Hempel der Gaspipette Fig. 58, deren Kugelaufsatz *d* vom Glasbläser mit Glassplittern gefüllt worden ist. Die dadurch erreichte Vergrösserung der Absorptionsfläche erhöht die Wirkung und macht das Umschwenken der Säure unnöthig. Während der Aufbewahrung der Pipette werden deren Rohrenden mit Glashütchen verschlossen, die man auch noch durch schmale Gummiringe abdichten kann.



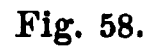

Fig. 58.



Fig. 59.

b) Die einfache Absorptionspipette für feste und flüssige Reagentien.

Soll die Absorption eines Gases nicht mit einer Flüssigkeit allein, sondern unter gleichzeitiger Zuhilfenahme eines festen Körpers bewirkt werden, wie das z. B. der Fall ist bei der Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor und Wasser oder durch Kupferdrahtgewebe und Ammoniak, so tritt an die Stelle der Kugel der cylindrische Theil *a* (Fig. 59), an welchen unten ein mit Kautschukstopfen dicht verschliessbarer, genügend weiter Hals angesetzt ist, durch den man das feste Absorptionsmittel einführen kann. An Stelle des Kautschukstopfens lässt sich auch ein mit einem Gummiring gedichteter cylindrischer Hohlkörper aus Glas verwenden. Im Uebrigen gilt für diese Pipette alles unter *a* Gesagte.

c) Die zusammengesetzte Absorptionspipette.

Handelt es sich um die Aufbewahrung von Absorptionsflüssigkeiten, welche, wie die Lösung der Pyrogallussäure oder diejenige des Kupferchlorürs, nicht mit Sauerstoff in Berührung kommen dürfen, so giebt man der Gaspipette ausser den Kugeln *a* und *b* ein zweites Kugelpaar *c* und *d* (Fig. 60), welches zur Aufnahme von Wasser als Sperrmittel dient. Die Füllung derartiger Pipetten muss durch das an die Kugel *a* angeschmolzene Capillarrohr erfolgen und sie geschieht auf die Weise, dass man auf dessen Ende ein mindestens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingiesst. Will man die Füllung durch einen kurzen Trichter bewerkstelligen, so ist auch das möglich, nur muss man dann an das Ausgangsende der Kugel *d* einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn anstecken und durch zeitweiliges Saugen an demselben die in der Pipette befindliche Luft verdünnen. Recht empfehlenswerth ist es auch, am tiefsten Punkte des die Kugeln *a* und *b* verbindenden Rohres einen kurzen, mit Quetschhahn oder Glasstab verschliessbaren Glasstutzen anzuschmelzen (Fig. 61), an diesen einen mit Trichter versehenen Schlauch anzustecken und durch diesen die Füllung zu bewirken. Ist sie erfolgt, so wird der Quetschhahn abgenommen und das an der Tubulatur befindliche kurze Schlauchende durch Einschieben eines kleinen Glasstabes

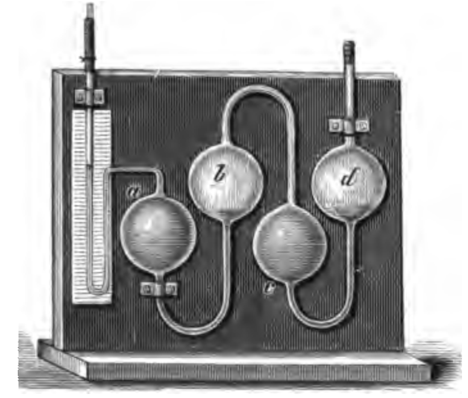


Fig. 60.

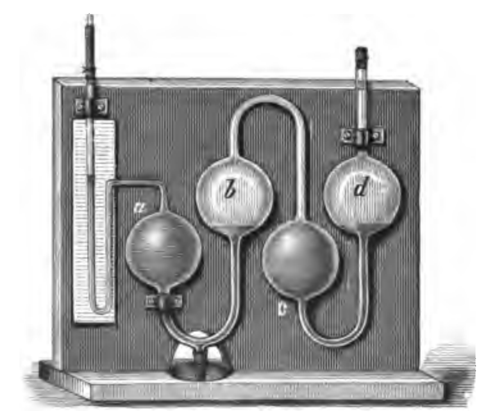


Fig. 61.

geschlossen. Das Stativ muss, sofern es aus Holz besteht, zu diesem Zwecke einen Ausschnitt erhalten. Das als Sperrmittel dienende Wasser wird durch den Rohransatz der Kugel *d* eingegossen.

d) Die zusammengesetzte Absorptionspipette für feste und flüssige Reagentien.

In vorbeschriebener Weise kann man auch die unter b beschriebene Pipette mit einem zweiten, zur Aufnahme von Sperrwasser dienenden Kugelpaar versehen, was ohne Abbildung verständlich ist.

Anordnung und Handhabung der W. Hempel'schen Apparate.

Anordnung. Die Anordnung der Hempel'schen Apparate wird durch Fig. 62 veranschaulicht. Man verbindet die Messröhre *A* der Gasbürette und die Capillare der Absorptionspipette *C*, nachdem man beide mit Quetschhähnen versehen hatte, durch das gläserne Capillarrohr *E*, welches man sich anfertigt, indem man ein Glasrohr von 18 cm Länge, 6 mm äusserem Durchmesser und 1 mm lichter Weite beiderseitig auf etwa 4 bis $4^1/_2$ cm rechtwinkelig umbiegt und seine Enden in der Flamme gehörig rundet. Die Pipette, deren Korkverschluss abzunehmen man nicht vergessen darf, wird zu dem Ende auf die zweckmässig schwarzgebeizte Holzbank *D* gestellt, welche 46,5 cm hoch, 37,5 cm breit und 10,0 cm tief ist.

Handhabung. Vor Einsetzung der Verbindungscapillare *E* hat man die Gasprobe zu nehmen. Man hebt die vorher mit Wasser gefüllte Niveauröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn der Messröhre *A*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Hierauf verbindet man den Schlauch des Quetschhahns mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Niveauröhre auf den Boden des Zimmers und öffnet jenen aufs Neue, wobei unter Rücktritt des Wassers in die Niveauröhre das Ansaugen der Gasprobe stattfindet. Man lässt etwas mehr als 100 ccm Gas eintreten, comprimirt dieses dann durch Heben der Niveauröhre, bis der Wasserstand in der Messröhre die Nullmarke überschritten hat, klemmt den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern ab, stellt die Niveauröhre wieder tief und lässt durch vorsichtiges Lüften des Schlauchs so viel Wasser zurück-

treten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Dann öffnet man bei noch immer abgeschlossenem Verbindungsschlauch einen Augenblick den Quetschhahn der Messröhre, damit das in dieser

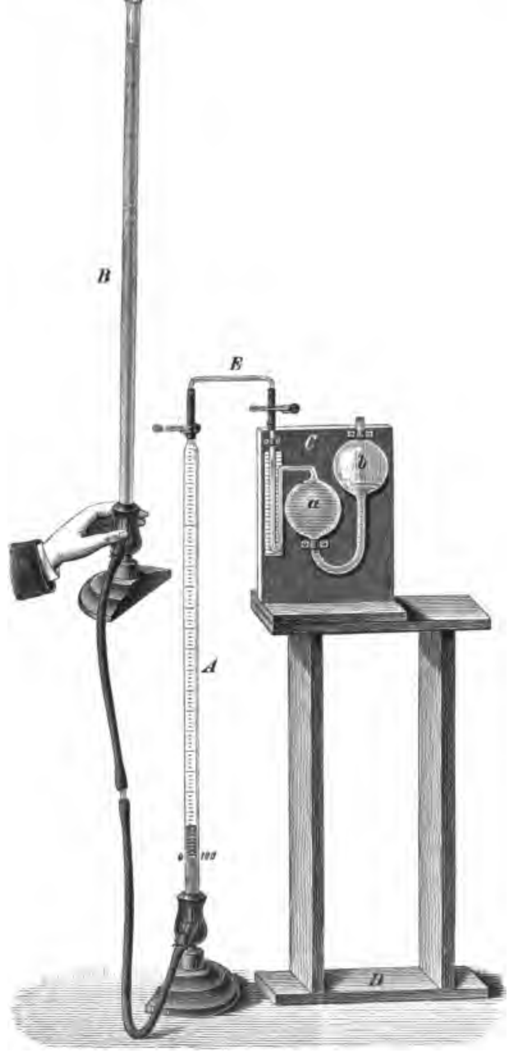


Fig. 62.

eingeschlossene Gas durch Entweichen des Ueberschusses sich unter atmosphärischen Druck stelle. Auf diese Weise gelingt es, wie man sich durch Gleichstellung der Flüssigkeitsniveaus in beiden Röhren überzeugen kann, gerade 100 ccm Gas zur Ab-

messung zu bringen. Bei genauen Messungen muss man dem Wasser die zum Zusammenfliessen erforderliche Zeit lassen (S. 35), wobei eine Verminderung des Gasvolumens auf 99,8 ccm einzutreten pflegt.

Nach Abmessung des Gases schreitet man zur Absorption seiner absorbirbaren Bestandtheile. Die Messröhre *A* wird durch Einschaltung des Capillarrohres *E* mit der Pipette *C* verbunden, der Quetschhahn der ersteren behufs dauernder Oeffnung auf deren Rohransatz aufgesetzt, sodann die Niveauröhre *B* mit der Linken hochgehalten und gleichzeitig mit der Rechten der Quetschhahn der Pipette *C* geöffnet. Das Gas tritt nun aus der Messröhre in die Pipettenkugel *a* über, deren Flüssigkeitsinhalt in die Kugel *b* verdrängend. Wenn die Ueberführung erfolgt ist, schliesst man beide Quetschhähne und nimmt die Pipette ab. Durch gelindes Schwenken derselben oder durch sanftes (nicht heftiges) Durchschütteln ihres Inhaltes vollzieht sich die Absorption des zu bestimmenden Gasbestandtheils und in der Regel ist dieselbe in zwei Minuten, oft aber, wie z. B. bei Kohlensäure, auch schon viel früher beendet. Jetzt wird die Pipette wieder mit dem Capillarrohr *E* verbunden, die Niveauröhre auf den Boden gestellt und das Gas durch vorsichtiges Oeffnen beider Quetschhähne in die Messröhre zurückgefüllt, wobei man darauf zu achten hat, dass die Absorptionsflüssigkeit zuletzt bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettencapillare, nicht aber bis in die Verbindungscapillare oder gar bis in die Messröhre übertritt. Bei manchen zum Schäumen geneigten Flüssigkeiten, wie z. B. bei der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure, ist dies nicht immer ganz zu vermeiden; sollten dadurch die Schlauchverbindungen so schlüpfrig werden, dass das Capillarrohr nicht mehr festsitzen will, sondern abrutscht, so nimmt man letzteres bei geschlossenen Quetschhähnen vorübergehend ab, spült dasselbe und ebenso die Schlauchansätze mit Wasser ab und befeuchtet die schlüpfrig gewordenen Stellen mit etwas verdünnter Essigsäure, die man am bequemsten mit Hilfe eines Glasstabes in die Schlauchmündungen einführt

Nach erfolgter Zurückfüllung des Gases in die Bürette wird die Pipette abgenommen, mit Glasstab und Korkstopfen verschlossen und nach Entfernung des Quetschhahns auf ihren Aufbewahrungsort zurückgebracht. Man schreitet sodann zur Messung des Gasvolumens. Zunächst stellt man die Niveauröhre

auf den Fussboden und wartet das Zusammenfliessen des Sperrwassers in der Bürette ab. Nach Ablauf von zwei Minuten kann dasselbe als beendet angesehen werden; man hebt nun erst die Messröhre mit der Rechten, dann die Niveauröhre mit der Linken empor, bis sich der Flüssigkeitsspiegel in beiden in der Höhe des Auges in gleicher Ebene befindet, und liest den Flüssigkeitsstand ab. Hat man auf solche Weise den einen Gasbestandtheil zur Absorption und Bestimmung gebracht, so kann das Gleiche bei jedesmal gewechselter Pipette mit einem zweiten und dritten geschehen.

Anwendung:

1. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hochofen-, Kalkofen-, Generatorgasen u. s. w. unter Anwendung von Kalilauge.

2. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft unter Anwendung von

Phosphor und Wasser
oder
Pyrogallussäure in alkalischer Lösung
oder
Kupfer und Ammoniak.

3. Bestimmung von Ammoniak, Stickstofftrioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure unter Anwendung einer abgeänderten Winkler'schen Bürette und einfacher Absorptionspipetten, welche gefüllt sind bei Bestimmung von

Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure,

Stickstofftrioxyd „ conc. Schwefelsäure oder mit durch Schwefelsäure angesäuertem übermangansaurem Kalium,

Stickoxyd „ conc. Eisenvitriollösung oder mit durch Schwefelsäure angesäuertem übermangansaurem Kalium oder mit einer concentrirten alkalischen Auflösung von schwefligsaurem Kalium[1]),

Stickoxydul „ Alkohol (mangelhaft)[2]),

---

[1]) E. Divers, Chem. Ztg., 1898, S. 1036.

[2]) G. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1881, Bd. 14, S. 2188.

Chlor mit Kalilauge oder bei Gegenwart von Kohlensäure durch Eisenchlorür- oder Jodkalium-Lösung,
Chlorwasserstoff „ Kalilauge,
Schwefelwasserstoff „ Kalilauge,
schwefliger Säure „ Kalilauge oder Jodlösung.

4. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in Rauchgasen, Kalkofengasen u. s. w. durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

a) der Kohlensäure durch Kalilauge,
b) des Sauerstoffs durch Phosphor und Wasser
oder
durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung
oder
durch Kupfer und Ammoniak,
c) des Stickstoffs als Rest.

5. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Rauch-, Hochofen-, Generatorgasen u. s. w. durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

a) der Kohlensäure durch Kalilauge,
b) des Sauerstoffs durch Phosphor und Wasser
oder
durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung,
c) des Kohlenoxyds durch ammoniakalisches Kupferchlorür in zwei Pipetten,
d) des Stickstoffs als Rest.

6. Bestimmung von Acetylen, Sauerstoff und nichtabsorbirbaren Bestandtheilen im Rohacetylen durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

a) des Acetylens durch rauchende Schwefelsäure (Rückmessung in einer mit frischem Wasser gefüllten Gasbürette),
b) des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung,
c) Wasserstoff, Methan, Stickstoff } nichtabsorbirbarer Rest.

7. Bestimmung von Kohlensäure, Aethylen (Propylen, Butylen), Benzol, Sauerstoff und Kohlenoxyd

nebeneinander im Leuchtgase, Generatorgase u. s. w., erforderlichenfalls nach vorgängiger Entfernung und Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe durch Alkohol in der Quecksilberpipette (S. 70) durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

a) der Kohlensäure durch Kalilauge,
b) des Aethylens (Propylens, Butylens), Benzols durch rauchende Schwefelsäure unter darauffolgender Entfernung des Säuredampfes in der Kalipipette,
c) des Sauerstoffs durch Phosphor und Wasser
oder
durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung,
d) des Kohlenoxyds durch ammoniakalisches Kupferchlorür in zwei Pipetten,
e) Wasserstoff, Methan, Stickstoff } nichtabsorbirbarer Rest.

2. Titrimetrische Bestimmung.

Die titrimetrische Bestimmung von Gasen ist im Allgemeinen bereits S. 51 besprochen worden. Die Zusammensetzung der zur Anwendung kommenden Titerflüssigkeiten findet sich in tabellarischer Zusammenstellung im Anhange angegeben. (Ueber die Darstellung von Titerflüssigkeiten für die Maassanalyse vergl. Clemens Winkler, Praktische Uebungen in der Maassanalyse, 2. Aufl., Freiberg 1898.)

A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens.

W. Hesse's Apparat.

Anordnung. Eine conische, starkwandige Absorptionsflasche aus weissem Glase (Fig. 63) von ungefähr 600 ccm, nach Erforderniss wohl auch geringerem oder grösserem Inhalte, wird im Halse mit einer kreisrunden Marke versehen, ihr sich bis zu dieser erstreckender Fassungsraum ein- für allemal genau ausgemessen und durch Einätzung auf der äusseren Wandung verzeichnet. Bis zu dieser Marke lässt sich ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, dessen Bohrungen nicht zu nahe aneinander stehen dürfen, dichtschliessend einschieben. Seine Bohrungen dienen ebensowohl zur Aufnahme von oben knopfartig verdickten

oder rechtwinkelig abgebogenen Glasstabverschlüssen, wie zu derjenigen von Zu- und Ableitungsröhren, Pipetten- und Bürettenspitzen. Letzteren giebt man zweckmässig eine Länge von 8 bis 10 cm.

Die Einführung der zur Verwendung gelangenden titrirten Absorptionsflüssigkeit in gedachte Flasche erfolgt entweder mit Hilfe einer Vollpipette oder, falls man im Laboratorium arbeitet, besser unter Anwendung einer stationären Zu- und Abflussbürette mit Quetschhahn. Die Rücktitrirung des verbliebenen Ueberschusses an Absorptionsmittel bewirkt man dagegen mittelst einer Glashahnbürette, deren Ausflussspitze in der in der Abbildung veranschaulichten Weise in die eine Durchbohrung des Verschlussstopfens eingeschoben wird.



Fig. 63.

Handhabung. Um die Gasprobe zu nehmen, füllt man die conische Absorptionsflasche mit Wasser und entleert dieses innerhalb des mit dem zu untersuchenden Gase erfüllten Raumes, worauf man den bereits mit Glasstabverschlüssen versehenen Kautschukstopfen aufsetzt und ihn bis zur Marke einschiebt. Soll die Anwendung von Wasser vermieden werden, so setzt man, wie in Fig. 64, welche die Entnahme einer Luftprobe aus dem Erdboden veranschaulicht, den mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen auf die leere, trockene Flasche auf und saugt das Gas mit Hilfe einer Kautschukpumpe an. Ist die Füllung beendet, so schiebt man das Ende des Zuleitungsrohres bis zum Stopfen empor, ersetzt es rasch durch einen Glasstabverschluss und wechselt hierauf einen solchen auch gegen das mit der Pumpe verbundene kürzere Schenkelrohr ein.

Es folgt nun die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils mit Hilfe einer in gemessenem Ueberschuss anzuwendenden Titerflüssigkeit, welche man aus einer Bürette oder Vollpipette derart einfliessen lässt, dass man die Ausflussspitze der letzteren nach Entfernung des Glasstabverschlusses in die eine Durch-

bohrung des Stopfens einführt, wobei man den zweiten Glasstabverschluss nach Erforderniss lüftet. Sodann nimmt man die Pipette wieder ab und setzt an ihrer Stelle behende den früheren Glasstabverschluss ein. Während der beschriebenen Operation entweicht ein dem Volumen der eingeführten Titerflüssigkeit gleiches Volumen Gas, welches von der ursprünglich angewendeten Gasmenge, also vom Inhalte des Absorptionsgefässes, in Abzug zu bringen ist.



Fig. 64.

Man lässt nun Gas und Flüssigkeit unter häufigem, sanftem Umschwenken der Flasche solange in Berührung, bis man der Vollendung der Absorption sicher sein kann, controlirt inmittelst den Titer und misst hierauf, indem man die Glashahnbürette in bereits gefülltem Zustande in die eine Durchbohrung des Verschlussstopfens einsetzt und ihren Inhalt durch entsprechendes Oeffnen zum stetigen tropfenweisen Ausfluss bringt, unter Umschwenken der Flasche den Ueberschuss des Absorptionsmittels mit einer zweiten, womöglich gleichwerthigen Titerflüssigkeit zurück. Bei Anwendung von Normallösungen entspricht die gefundene Differenz dem bereits corrigirten Volumen des absorbirten Gasbestandtheils in Cubikcentimetern und aus ihm, sowie aus dem noch zu corrigirenden Volumen des zur Untersuchung

verwendeten Gases ergiebt sich durch Proportionsrechnung der procentuale Gehalt des letzteren an dem zur Bestimmung gebrachten Gasbestandtheil.

Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Gehalte und giebt sehr befriedigende Resultate.

Anwendung:

1. Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft im Leuchtgase u. s. w. unter Anwendung von titrirtem Barytwasser zur Absorption, Normal-Oxalsäure zum Rücktitriren und Phenolphtalein als Indicator. Das Barytwasser lässt sich seiner Veränderlichkeit halber nicht gut dauernd auf normal einstellen und wird deshalb empirisch, aber doch annähernd normal verwendet. Die Oxalsäure äussert keinen Angriff auf das kohlensaure Baryum, sobald ihr Zusatz ein allmählicher, tropfenweiser ist, doch kann sie nicht durch eine andere Säure ersetzt werden. Das Phenolphtalein wird in dünner, alkoholischer Lösung in möglichst geringer, nur wenige Tropfen betragender und zu deutlicher Rothfärbung eben ausreichender Menge zugegeben.

Beispiel:

Barometerstand (B) 726 mm,
Thermometerstand (t) 21°,
Titer der Oxalsäure normal, 1 ccm = 1 ccm Kohlensäure,
Titer des Barytwassers empirisch, 1 „ = 0,88 ccm Normal-Oxalsäure,
= 0,88 „ Kohlensäure,
Inhalt der Absorptionsflasche 618 „
angewendetes Barytwasser 10 „
demnach:
zur Untersuchung verwendete Luft 608 ccm.
10 ccm Barytwasser erfordern 8,8 ccm Oxalsäure à 1 ccm Kohlensäure.
Beim Rücktitriren verbraucht 6,0 „ „ „ „ „
Differenz 2,8 „ „ „ „ „
Somit gefunden in:
608,0 ccm Luft von 726 mm B, 21° t, feucht,
2,8 „ Kohlensäure „ 760 „ „ 0° „ trocken;
das ist corrigirt:
525,5 ccm Luft von 760 mm B, 0° t, trocken,
2,8 „ Kohlensäure „ 760 „ „ 0° „ „ .
Gefundener Gehalt 0,53 Vol.-Proc. Kohlensäure.

Bei der Bestimmung sehr kleiner Gehalte, z. B. bei der Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der normalen Luft, empfiehlt

es sich, mit Zehntel-Normallösungen zu arbeiten. Vielfach wird es vorgezogen, den gefundenen Kohlensäuregehalt, statt in Procenten, in Zehntausendtheilen auszudrücken. Der Gehalt der im vorstehenden Beispiele erwähnten Luft würde demnach 53 Zehntausendtheile betragen haben. Ueblich und gewiss nicht unzweckmässig ist es endlich, die Angabe auf den Liter zu beziehen, den Gehalt also in Tausendtheilen — hier 5,3 ccm im Liter — auszudrücken.

2. Bestimmung von Chlorwasserstoff in den Gasen der Sulfatöfen, der Salzsäurecondensatoren, der Röstöfen für chlorirende Röstung u. a. m. unter Anwendung einer normalen Silberlösung zur Absorption und einer Normallösung von sulfocyansaurem Ammonium zum Rücktitriren, sowie einer Eisenalaunlösung als Indicator. Das Verfahren lässt sich auch dahin abändern, dass man die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Einfliessenlassen eines bekannten Volumens Kalilauge bewerkstelligt und diese sodann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, wie angegeben, nach Volhard's Methode titrirt. (Rechnung s. S. 122.)

In gleicher Weise lässt sich Cyanwasserstoff bestimmen.

3. Bestimmung des Chlors in den Gasen der Chlorentwickler, der Deacon'schen Zersetzer, der Luft der Chlorkalkkammern u. s. w. Man bewirkt die Absorption durch eine normale Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensaurem Natrium und misst den angewendeten Ueberschuss mit Normal-Jodlösung zurück. Als Indicator dient klare Stärkelösung. (Rechnung s. S. 122.)

Zur Bestimmung von Chlor neben Chlorwasserstoff verwendet man ein zweites Gasvolumen, bringt beide Gase durch eine Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensaurem Natrium zur Absorption, säuert mit Salpetersäure an und titrirt die Gesammtmenge des Chlorwasserstoffs, d. i. die ursprünglich vorhanden gewesene plus der aus dem Chlor hervorgegangenen, mit Silberlösung und sulfocyansaurem Ammonium, wie bei 2. Bei der Rechnung hat man zu berücksichtigen, dass je 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chlorwasserstoff liefert. Es ist also, um das Volumen des ursprünglich vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffs zu finden, vom gesammten Chlorwasserstoffvolumen das doppelte Volumen des gefundenen freien Chlors in Abzug zu bringen.

4. Bestimmung der schwefligen Säure in Röst- und Rauchgasen, in den Gasen der Ultramarin-, Glasfabriken u. a. m. Man bewirkt die Absorption durch Normal-Jodlösung und ermittelt den verbliebenen Ueberschuss derselben durch Rücktitriren mit einer gasnormalen Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensaurem Natrium. (Rechnung s. S. 122.)

5. Bestimmung der Gesammtsäure in Röstgasen u. s. w. durch Absorption mit gasnormaler Kalilauge und Rücktitriren des Ueberschusses mit gasnormaler Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. (Rechnung s. S. 122.)

B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes.

a) F. Reich's Apparat.

Anordnung. Als Absorptionsgefäss dient die dreihalsige Flasche *A* (Fig. 65) von etwa 1 l Inhalt, welche durch den mit Kautschuk-Vollstopfen versehenen mittleren Tubulus bis etwa zur Hälfte mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt wird. Durch die eine seitliche Tubulatur führt ein zur umgebogenen Spitze ausgezogenes oder, wie G. Lunge[1]) empfiehlt, mit vielen nadelfeinen Oeffnungen und mit Quetschhahn *q* versehenes Gaszuführungsrohr, durch die andere ein Gasableitungsrohr, welches letztere in dichter Schlauchverbindung mit dem mit Wasser gefüllten Blechaspirator *B* oder statt dessen mit einer Saugflasche (Fig 14, S. 17) steht. Unter die mit dem Hahn *h* versehene lange Ausflussspitze des Aspirators stellt man einen mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glascylinder *C*, welcher das ausfliessende Wasser aufzufangen und bis zum Betrage von 0,5 l zu messen gestattet.

Handhabung. Man füllt das Absorptionsgefäss *A* etwa zur Hälfte, den Aspirator *B* fast ganz mit Wasser, setzt sämmtliche Verschlussstopfen fest ein, schliesst den Quetschhahn *q* und prüft nun vor allem den Apparat auf Dichtheit. Es geschieht dies einfach durch Oeffnen des Hahnes *h*; geht hierbei der anfängliche Wasserausfluss bald in ein immer langsamer werdendes Tröpfeln über, um zuletzt ganz aufzuhören, so ist dichter Schluss des Apparates vorhanden.

---

[1]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 563.

Behufs Vornahme einer Gasuntersuchung pipettirt man in das Absorptionsgefäss *A* ein angemessenes Volumen Titerflüssigkeit, fügt erforderlichenfalls einen Indicator zu und setzt sodann den mittleren Verschlussstopfen wieder dicht ein. Hierauf füllt man unter Anwendung einer kleinen Kautschukpumpe das Saugrohr bis zum Quetschhahn *q* mit dem zu untersuchenden Gase und lässt durch den Hahn *h* vorerst solange Wasser abfliessen, bis die im Gaszuleitungsrohre stehende Flüssigkeit eben bis zu dessen Spitze herabgedrückt wird, auch wohl eine erste, einzige Gasblase zum Austritt gelangt. Letztgedachte Operation hat den Zweck, die im Gefässe *A* befindliche Luft auf den bei der Beobachtung herrschenden Verdünnungsgrad zu bringen. Das abgeflossene Wasser wird weggegossen, der leere Messcylinder *C* aber wieder unter den Aspirator gestellt.



Fig. 65.

Die Messung selbst erfolgt auf die Weise, dass man den Quetschhahn *q* vollständig und sodann den Hahn *h* am Aspirator eben bis zum Ansaugen des Gases öffnet, welches letztere man unter zeitweiligem Umschwenken von *A* in langsamem Strome und solange durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchführt, bis der Indicator den Vollzug der Reaktion kundgiebt. Im nämlichen Momente schliesst man den Hahn *h* und beendigt damit den Versuch. Natürlich kann sich an denselben nach Zugabe eines

frischen Quantums Absorptionsflüssigkeit unmittelbar ein zweiter anschliessen und nur zeitweilig macht sich die Entleerung, Reinigung und Neufüllung des Gefässes *A* nöthig.

Das in den Cylinder *C* ausgeflossene Wasserquantum wird gemessen. Sein Volumen entspricht demjenigen des nichtabsorbirbaren Gasrestes, während das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils sich aus Menge und Wirkungswerth der angewendeten Titerflüssigkeit ergiebt. Die Rechnung ist nun einfach folgende:

Angenommen, es betrage das Volumen der angewendeten normalen Titerflüssigkeit n ccm, dasjenige des ausgeflossenen Wassers m ccm, so würden, abgesehen von allen Correctionen, entsprechen:

n dem Volumen des absorbirten Gasbestandtheils,
m dem Volumen des nichtabsorbirbaren Gastheils,
$n + m$ dem Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Der Gehalt des untersuchten Gases an dem auf dem Wege der Titrirung ermittelten absorbirbaren Gasbestandtheil würde dann $\frac{100 . n}{n + m}$ Vol.-Proc. betragen.

Bei genauen Bestimmungen hat man aber zu berücksichtigen, dass

n ein corrigirtes Gasvolumen,
m ein nichtcorrigirtes Gasvolumen

bedeutet. Man wird also, um ein richtiges Resultat zu erlangen, m mit Hilfe der S. 28 gegebenen Reductionsformel, oder der im Anhange enthaltenen Tabelle, oder endlich unter Benutzung des S. 29 beschriebenen Vergleichungs-Apparates noch zu corrigiren haben, bevor man die Rechnung ausführt.

Anwendung:

1. Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen. Man versetzt das im Absorptionsgefässe enthaltene Wasser mit wenig klarer Stärkelösung, giebt mit Hilfe einer Pipette ein entsprechendes Volumen normaler Jodlösung zu und saugt das zu untersuchende Gas solange durch die Flüssigkeit, bis die Entfärbung sich bis auf einen schwachen Rest von Blau vollzogen hat. Die Herbeiführung vollkommener Entfärbung empfiehlt sich um deshalb nicht, weil sie leicht eine Ueberstürzung des Versuches in sich schliesst; jedenfalls muss man, wenn sie einge-

treten sein sollte, die Flüssigkeit durch Zugabe eines oder mehrerer Tropfen Jodlösung wieder schwach blau färben, bevor man eine zweite Bestimmung vornimmt. Unter Umständen, insbesondere bei der Untersuchung armer Gase, kann es sich empfehlen, der im Absorptionsgefässe enthaltenen Flüssigkeit etwas saures kohlensaures Natrium zuzusetzen, nur muss dann die Flasche vor jedem Versuche frisch gefüllt werden, weil sich sonst Kohlensäure entwickeln könnte, der nichtabsorbirbare Gastheil dann also zu gross, der Gehalt aber zu niedrig gefunden werden würde.

Beispiel:

Barometerstand (B) 732 mm,
Thermometerstand (t) 18°,
Titer der Jodlösung normal, 1 ccm = 1 ccm schwefliger Säure,
angewendete Jodlösung (n) 25 „ ,
ausgeflossenes Wasser (m) 295 „ .

Je nach Schärfe der Rechnungsweise wird sich hieraus der Gehalt des Gases an schwefliger Säure wie folgt ergeben:

a) Bei Vernachlässigung jeder Correction beträgt der Gehalt:

$$\frac{100 . n}{n + m} = \frac{100 . 25}{25 + 295} = 7{,}81 \text{ Vol.-Proc. } SO_2.$$

b) Bei genauer Correction hat man zu berücksichtigen, dass

$n =$ 25 ccm bei 760 mm B, 0° t, trocken,
$m =$ 295 „ „ 732 „ „ 18° „ feucht,

gemessen worden ist. m muss deshalb auf den Normalzustand reducirt werden, wobei man erhält:

$m =$ 260,97 ccm bei 760 mm B, 0° t, trocken.

Setzt man diese corrigirte Zahl in die Berechnungsformel ein, so ergiebt sich der (richtige) Gehalt zu

$$\frac{100 . n}{n + m} = \frac{100 . 25}{25 + 260{,}97} = 8{,}74 \text{ Vol.-Proc. } SO_2.$$

c) Eine ohngefähre Correction wird erhalten, wenn man das direct abgelesene Volumen m unverändert einsetzt, dafür aber das dem Normalzustande entsprechende Volumen n auf die mittleren Druck- und Temperaturverhältnisse des Ortes umrechnet. Den im Verlaufe eines Jahres angestellten Beobachtungen zufolge entspricht z. B. 1 ccm normal in Freiberg durchschnittlich 1,118 ccm. Man wird also hier ein annähernd richtiges Resultat erhalten, wenn man an Stelle von n die Grösse $n . 1{,}118$ in die Rechnung einsetzt:

$$\frac{100 . n}{n + m} = \frac{100 . 25 . 1{,}118}{(25 . 1{,}118) + 295} = 8{,}65 \text{ Vol.-Proc. } SO_2.$$

2. Bestimmung der Gesammtsäure in Röstgasen. Da Röstgase, insbesondere die von der Kiesröstung herrührenden, einen erheblichen Gehalt an Schwefelsäureanhydrid aufzu-

weisen pflegen, welcher bis zu einer dem zehnten Theile ihres Schwefelgehaltes entsprechenden Höhe anwachsen kann, bei der Titrirung mit Jodlösung aber selbstverständlich der Bestimmung entgeht, so hat G. Lunge[1]) empfohlen, den Werth jener Gase nicht bloss nach dem Gehalte an schwefliger Säure, sondern nach demjenigen an Gesammtsäure ($SO_2 + SO_3$), ausgedrückt als schweflige Säure, zu bemessen. In solchem Falle dient als Absorptionsmittel eine am besten gasnormale Auflösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, von der man dem im Gefässe A enthaltenen Wasser ein geeignetes Volumen zugiebt. Den Indicator bildet eine alkoholische Lösung von Phenolphtalein (1 : 1000), von der wenige Tropfen genügen, um die Flüssigkeit intensiv roth zu färben. Das Durchsaugen des Gases wird nicht fortlaufend, sondern in Absätzen vorgenommen und dazwischen immer längere Zeit, etwa eine halbe Minute lang, geschüttelt, um vollkommener Absorption sicher zu sein. Etwa vorhandene arsenige Säure entfernt man durch Einschaltung eines mit Asbest gefüllten Filtrirröhrchens. In dem Maasse als die Neutralisation des Alkalis sich dem Ende nähert, verblasst die rothe Farbe der Flüssigkeit; das Verschwinden der letzten Rosafärbung wird selbst im Zwielicht oder bei künstlicher Beleuchtung durch Anwendung einer weissen Papierunterlage genügend scharf erkennbar. Der Eintritt des Farbenumschlags bezeichnet die Bildung von neutralem schwefligsaurem und schwefelsaurem Salz, nur ist es nicht zulässig, an Stelle des Phenolphtaleins einen anderen Indicator anzuwenden.

Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bewirkt man nach Ermittelung der Gesammtsäure dessen Bestimmung nach J. Volhard titrimetrisch mit salpetersaurem Silber unter Rückmessung des Ueberschusses an Silberlösung mit sulfocyansaurem Ammonium.

Ausser der Bestimmung der Gesammtsäure nach dem vorbeschriebenen Verfahren kann man in einer zweiten Probe des Gases nach 1. diejenige seines Gehaltes an schwefliger Säure vornehmen; der Gehalt des Gases an Schwefelsäureanhydrid ergiebt sich aus der Differenz.

Beispiel:

Stand des Correctionsapparates (S. 29) 113,2 ccm

[1]) G. Lunge, Zeitschr. für angew. Chemie, 1890, S. 563.

a) Bestimmung der schwefligen Säure.

Titer der Jodlösung normal; 1 ccm = 1 ccm schwefliger Säure,
angewendete Jodlösung (n) 25 ccm,
ausgeflossenes Wasser (m) 320 ccm = 282 ccm corr.

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 25}{25 + 282} = 8{,}23 \text{ Vol.-Proc. } SO_2.$$

b) Bestimmung der Gesammtsäure.

Titer des Natriumhydroxyds normal; 1 ccm = 1 ccm schwefliger Säure,
angewendetes Natriumhydroxyd (n) 25 ccm,
ausgeflossenes Wasser (m) 295 ccm = 261 ccm corr.

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 25}{25 + 261} = 8{,}74 \text{ Vol.-Proc. } SO_2 \text{ als } SO_2 + SO_3.$$

c) Bestimmung des Schwefelsäureanhydrids.

Die Subtraction des unter a gefundenen Gehaltes von dem unter b gefundenen ergiebt die Menge des im Röstgase enthaltenen Schwefelsäureanhydrids, ausgedrückt in Volumenprocenten schwefliger Säure:

$$8{,}74 - 8{,}23 = 0{,}51 \text{ Vol.-Proc. } SO_2 \text{ als } SO_3.$$

Demnach war der Schwefelgehalt des Röstgutes bei der Röstung übergegangen zu

94,17 Proc. in schweflige Säure,
5,83 „ „ Schwefelsäureanhydrid.

3. Bestimmung des Stickstofftrioxyds in den Gasen der Bleikammern, des Gay-Lussac-Thurmes u. a. m. Als Absorptionsmittel dient eine Auflösung von übermangansaurem Kalium, welche man, da es sich im vorliegenden Falle um die Bestimmung kleiner Beträge handelt, von zehntelnormaler Stärke anwendet. Vor dem Einbringen derselben in das Absorptionsgefäss füllt man dieses bis reichlich zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure. Das Ende der Reaction giebt sich durch die eintretende Entfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Die Absorption verläuft langsam und ist oft unvollständig; die Methode kann deshalb keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben.

Beispiel:

Barometerstand (B) 728 mm,
Thermometerstand (t) 22°,
Titer des übermangansauren Kaliums $^1/_{10}$ normal; 1 ccm = 0,1 ccm Stickstofftrioxyd,
angewendetes $^1/_{10}$ übermangansaures Kalium 2,5 ccm; $n = 0{,}25$ ccm N_2O_3,
ausgeflossenes Wasser (m) 410 ccm
d. i. corrigirt 353,61 ccm.
Mithin gefunden:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 0{,}25}{(0{,}25 + 353{,}61)} = 0{,}0706 \text{ Vol.-Proc. } N_2O_3.$$

b) Der minimetrische Apparat.

Der sogenannte **minimetrische Apparat**, im Princip von dem verdienten englischen General-Fabrikeninspector R. Angus Smith herrührend, ist von G. Lunge[1]) verbessert und verallgemeinert worden. In der Gestalt, welche G. Lunge und A. Zeckendorf[2]) ihm zuletzt gegeben haben, besitzt er folgende Einrichtung:

Das Gefäss *A* (Fig. 66), welchem man zweckmässig auch conische Form geben kann, fasst 150 ccm, und dient zur Aufnahme eines bekannten, mit der Pipette abzumessenden Volumens Absorptionsflüssigkeit. Es steht in Schlauchverbindung mit der Kautschukpumpe *B*, in welche dichtschliessende, entgegengesetzt wirkende Klappenventile eingesetzt sind, so dass sich beim Zusammenpressen derselben mit der Hand ihr Gasinhalt nach *A* entleert, während sie sich bei Aufhebung des Drucks aufs Neue mit Gas füllt. Das zu untersuchende Gas wird also nicht durch die Flüssigkeit gesaugt, sondern in dieselbe gepresst, wodurch Fehler, die sonst bei ungenügend dichtem Verschluss der Flasche eintreten können, vermieden werden.

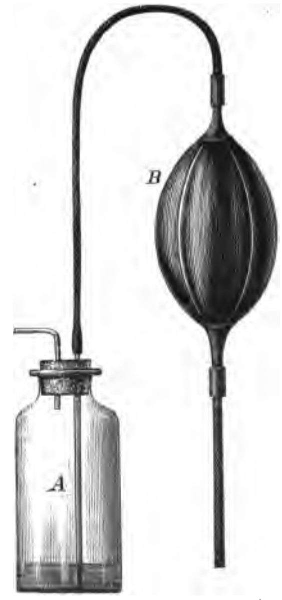


Fig. 66.

Die Kautschukpumpe dient aber nicht allein als Saug- und Druck-, sondern auch als Mess-Apparat. Ihr Inhalt beträgt 70 ccm und ein annähernd gleiches, durch Messung leicht ein- für allemal zu bestimmendes Gasvolumen giebt sie beim Zusammendrücken mit der hohlen Hand ab, um es nach Aufhebung des Druckes durch Ansaugung sogleich wieder aufzunehmen. Man hat somit nur die Pumpenspiele zu zählen und ihre Zahl mit dem Pumpeninhalt zu multipliciren, um das Volumen des zur Herbeiführung einer Reaction in der Absorptionsflüssigkeit erforderlich gewesenen Gases, ausgedrückt in Cubikcentimetern, zu erfahren.

---

[1]) G. Lunge, Zur Frage der Ventilation, Zürich 1877.

[2]) G. Lunge u. A. Zeckendorf, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1888, S. 396.

Handhabung. Man verbindet das Saugrohr der Kautschukpumpe B mit der Gasentnahmestelle oder begiebt sich gleich selbst mit dem Apparate in die zu untersuchende Atmosphäre und bewirkt zunächst durch acht- bis zehnmaliges Zusammenpressen der Pumpe die vollkommene Füllung des Apparates mit dem fraglichen Gase. Sodann pipettirt man unter vorübergehender Lüftung des Verschlussstopfens ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit in das Gefäss A, giebt erforderlichenfalls einen Indicator zu und drückt den Stopfen wieder fest in den Flaschenhals ein. Nun schüttelt man, ohne den oberen Theil der Flasche oder gar den Stopfen zu benetzen, Gas und Flüssigkeit eine Minute lang sanft durcheinander, drückt nach auf solche Weise herbeigeführter Absorption die Kautschukpumpe wiederum zusammen, um ein neues Volumen Gas in die Flasche zu befördern, schüttelt abermals eine Minute lang um und fährt in solcher Weise fort, bis der Indicator die Vollendung der Reaction kundgiebt.

Die Berechnung des Resultates erfolgt in der beim Reich-schen Apparate angegebenen Weise, jedoch unter Hinweglassung aller Correctionen, weil die Methode überhaupt nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann. Wenn

n das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils (entsprechend dem Volumen der normalen Titerflüssigkeit),
m das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasbestandtheils (entsprechend dem Inhalte des Absorptionsgefässes minus dem Volumen der Absorptionsflüssigkeit, plus der Zahl der Pumpenspiele mal dem Pumpeninhalt)
$n + m$ das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases

bedeutet, so beträgt der Gehalt des Gases an dem absorbirten Gasbestandtheil $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol.-Proc.

Die Methode eignet sich besonders zur raschen, wenn auch nur annähernden Bestimmung kleiner Gehalte. Der Apparat selbst zeichnet sich durch Kleinheit, Einfachheit und Billigkeit aus. Er eignet sich auch zur Wegnahme und späteren Untersuchung von Proben saurer Gase aus Fabrikräumen, in welchem Falle man ihn, mit Kalilauge beschickt, in der Tasche tragen und die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils später

im Laboratorium titrimetrisch oder gewichtsanalytisch vornehmen kann.

Anwendung:

1. Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w. unter Anwendung von:

A. Bariumhydroxyd zur Absorption und Phenolphtalein als Indicator. Den Titer des Barytwassers wählt man empirisch, aber doch annähernd normal oder $^1/_{10}$ normal, und bestimmt ihn mit genau gasnormal stehender Oxalsäure. Von der alkoholischen Lösung des Phenolphtaleins setzt man nur soviel zu, dass die Flüssigkeit eben deutliche Rothfärbung annimmt.

Beispiel:

Titer des Barytwassers empirisch, annähernd $^1/_{10}$ normal: 1 ccm = 0,104 ccm Kohlensäure,
Gesammtinhalt der Absorptionsflasche 152 ccm,
angewendetes Barytwasser 10 ccm; $n = 0{,}104 \,.\, 10 = 1{,}04$ ccm Kohlensäure,
Luftinhalt der Absorptionsflasche 152 — 10 = 142 ccm.
Zur Entfärbung erforderlich:
13 Pumpenfüllungen à 70 ccm; 13 . 70 = 910 ccm
zusammen: $m = 1052$ ccm.

Hiernach:

$$\frac{100 \,.\, n}{n + m} = \frac{100 \,.\, 1{,}04}{1{,}04 + 1052} = 0{,}09 \text{ Vol.-Proc. } CO_2$$

B. Kohlensaurem Natrium zur Absorption und Phenolphtalein als Indicator. Die Methode ist von G. Lunge und A. Zeckendorf ausgearbeitet und empfohlen worden, ich habe jedoch nicht finden können, dass sie den Vorzug vor der unter A aufgeführten verdiente. Sie gründet sich auf die Thatsache, dass die durch Phenolphtalein rothgefärbte Auflösung des kohlensauren Natriums mit dem Uebergange in eine solche von saurem kohlensaurem Natrium Entfärbung erleidet. Die Auflösung des kohlensauren Natriums würde also dann gasnormal sein, d. h. 1 Vol. derselben würde dann 1 Vol. Kohlensäuregas entsprechen, wenn sie 4,7390 g Na_2CO_3 im Liter enthielte.

An Stelle von gasnormaler Lösung wenden G. Lunge und A. Zeckendorf jedoch die in der Maassanalyse gebräuchliche $^1/_{10}$ Normal-Lösung mit 5,30 g Na_2CO_3 im Liter an. Sie setzen derselben gleich bei der Bereitung 0,1 g Phenolphtalein zu und verdünnen vor der Verwendung je 2 ccm derselben mit frisch

ausgekochtem, destillirtem Wasser auf 100 ccm. Zu jeder Kohlensäure-Bestimmung verwenden sie 10 ccm dieser verdünnten Lösung und setzen das Einblasen der zu untersuchenden Luft in dieselbe so lange fort, bis die anfänglich violette Farbe der Flüssigkeit in eine gelbliche übergeht. Bei grösserem Kohlensäuregehalte genügen hierzu schon 2—4 Pumpenfüllungen, während bei reiner Luft deren 30—40 nöthig sind. Das Verhältniss ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Vol.-Proc.	Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Vol.-Proc.
2	0,300	15	0,074
3	0,250	16	0,071
4	0,210	17	0,069
5	0,180	18	0,066
6	0,155	19	0,064
7	0,135	20	0,062
8	0,115	22	0,058
9	0,100	24	0,054
10	0,090	26	0,051
11	0,087	28	0,049
12	0,083	30	0,048
13	0,080	35	0,042
14	0,077	40	0,038

2. **Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Luft der Salzsäurefabriken, den Austrittsgasen der Salzsäure-Condensatoren, den Canal- und Kamingasen der Sulfatöfen, den Gasen von der chlorirenden Röstung** u. s. w. unter Anwendung von gasnormaler Kalilauge als Absorptionsmittel und Methylorange als Indicator bis zum Umschlage der Farbe aus Hellgelb in Roth. (Rechnung wie bei 1 A.)

3. **Bestimmung der Gesammtsäure in dünnen Röstgasen, im Hüttenrauch, in Rauchgasen** u. s. w. wie bei 2.

4. **Bestimmung der schwefligen Säure in dünnen Röstgasen** unter Anwendung von gasnormaler Jodlösung als Absorptionsmittel mit oder ohne Zugabe von saurem kohlensaurem Natrium. Zusatz von klarer Stärkelösung ist zweckmässig, aber nicht unbedingt nöthig. (Rechnung wie bei 1 A.)

c) Apparat zur Bestimmung einzelner, in minimaler Menge auftretender Bestandtheile.

Um ein Gasgemenge von einem in untergeordneter Menge, also in starker Verdünnung darin auftretenden Bestandtheile zu befreien, hat man dasselbe in möglichst innige, andauernde oder wiederholte Berührung mit einer zur Rückhaltung des letzteren geeigneten Absorptionsflüssigkeit zu bringen. Von den Apparaten, welche diesen Zweck am besten und bequemsten erreichen lassen, mögen folgende hier Erwähnung finden:

a) Cl. Winkler's[1]) Absorptionsschlange (Fig. 67) ist entstanden aus der bekannten Pettenkofer'schen Röhre und besteht aus einem auf drei angeschmolzenen Glasfüssen ruhenden, spiralförmig ansteigenden Glasrohr *A*, welches bis nahe zur Kugel *E* mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt ist. In dem unteren Theil desselben ist durch Verschmelzung das in eine Spitze *F* ausmündende, engere, mit Kugel *D* versehene Gaszuleitungsrohr *B* eingesetzt, von dessen Austrittsstelle ab das Gas in Gestalt einer fortlaufenden Reihe kleiner Blasen, einer Perlenschnur ähnlich, sich längs der Windung der Röhre *A* fortbewegt und erst nach verhältnissmässig langer Zeit bei C_1 zum Austritt gelangt. Nothwendig ist nur, dass die Windung der Schlange sanft und ganz gleichmässig ansteige, weil sich sonst die kleinen Blasen zu grösseren schaaren, wodurch natürlich die Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit eine verminderte und die Wirksamkeit des Apparates eine mangelhafte wird. Die meisten der im Handel vorkommenden Schlangen steigen viel zu stark und zu ungleichmässig an, so dass sie bisweilen kaum zu brauchen sind; es mögen deshalb die für die beiden üblichen Grössen 1 und 2 einzuhaltenden Dimensionen nachstehend angegeben werden:

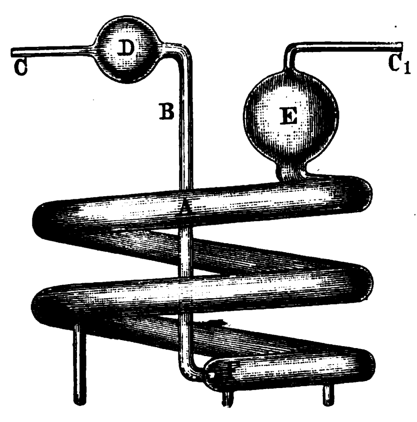


Fig. 67.

[1]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1882, S. 545.

	Grösse 1	Grösse 2
Weite von A	22 mm	7,5 mm
„ „ B	10 „	4,5 „
„ „ C und C_1	6,5 „	4,5 „
Durchmesser der Kugel D . .	35 „	15 „
„ „ „ E . .	60 „	30 „
„ „ Windung von A	200 „	80 „
Höhe vom Fuss bis zur Kugel E	170 „	80 „

Richtig ausgeführte Absorptionsschlangen sind von vorzüglicher Wirksamkeit und eignen sich besonders für diejenigen Fälle, in welchen es sich weniger um die Bestimmung, als um die blosse Entfernung eines Gasbestandtheils, z. B. um die vollkommene Reinigung der Luft von Kohlensäure, handelt. Man bedient sich für solchen Zweck ausschliesslich der Grösse 1.

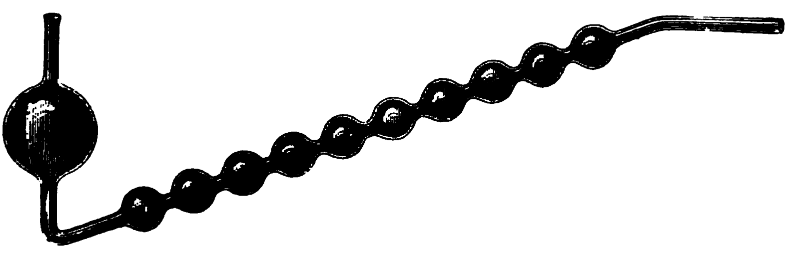


Fig. 68.

Eine Abänderung hat der Apparat durch Th. Kyll[1]) erfahren.

b) G. Lunge's Zehnkugelröhre. Eine sehr vollkommene Absorption erreicht man bei Anwendung der von G. Lunge[2]) construirten Zehnkugelröhre (Fig. 68), deren Einrichtung und Handhabung ohne Weiteres verständlich ist. Sie gewährt den Vortheil, sie leicht entleeren und das von ihrem Flüssigkeitsinhalt absorbirte Gas sodann zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung bringen zu können.

c) J. Volhard's und J. Volhard-H. Fresenius' Absorptionsgefässe. Höchst zweckmässig und bequem in der Handhabung sind die von J. Volhard[3]) angegebenen Absorptions-

[1]) Th. Kyll, Chem. Ztg., 1896, S. 1006.
[2]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 567.
[3]) J. Volhard, Ann. Chem., Bd. 176, S. 282.

apparate (Fig. 69 und 70), sowie deren Abänderung durch H. Fresenius[1]) (Fig. 71). Man giebt denselben etwa 11 cm Höhe, ihrem Boden 7 cm, den Kugeln gegen 4,5 cm Durchmesser und schliesst ihre 2,5 cm weite Mündung entweder durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen mit eingesetztem Gaszuleitungsrohr oder, was sich sehr bewährt hat, wie bei Fig. 71,

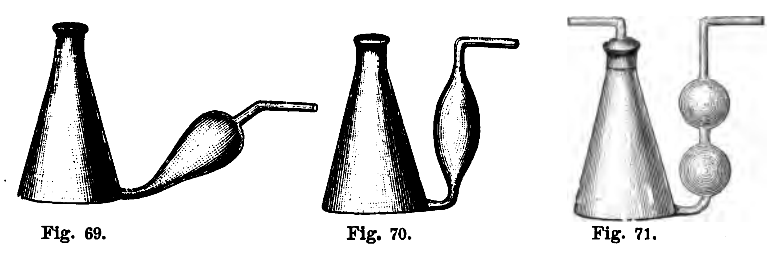


Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71.

mit eingeschliffenem und schwach gefettetem Hohlstopfen aus Glas. Beim Gebrauch der mit 25—50 ccm Flüssigkeit beschickten Absorptionsgefässe tritt jene unter dem Druck des Gases zum Theil in den erweiterten Rohransatz über, während der Rest in dünner Schicht den Boden bedeckt und solchergestalt schon eine grosse Absorptionsfläche darbietet. Beim Passiren des Ansatzes findet das Gas weitere Gelegenheit, seine absorbirbaren Bestandtheile an die Flüssigkeit abzugeben, so dass die Absorption, namentlich bei gleichzeitiger Anwendung von zwei oder drei derartigen Apparaten, eine ganz befriedigende ist. Ein besonderer Vortheil dieser Gefässe besteht darin, dass man nach beendeter Arbeit die Titrirung der Flüssigkeit unmittelbar darin vornehmen kann und dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit unmöglich ist.



Fig. 72.

d) H. Drehschmidt's Absorptionscylinder (Fig. 72). Der den Verschluss des Cylinders bildende Kautschukstopfen besitzt zwei Durchbohrungen, eine mittlere und eine seitliche, von denen die erste das Gaszuleitungsrohr, die zweite das Gasableitungsrohr aufnimmt. Ersteres trägt am Ende eine angeschmolzene Glasglocke, deren Wölbung siebartig durchbohrt ist, wodurch eine sehr wirksame Vertheilung des Gases erreicht wird.

---

[1]) H. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, S. 332.

Anordnung. Das der Untersuchung zu unterwerfende Gas wird (Fig. 73) mit Hilfe der **Luftpumpe** S angesaugt und passirt zunächst die mit Absorptionsflüssigkeit beschickten **Vorlagen** A und A_1, oder an deren Stelle eine Zehnkugelröhre, woselbst ihm der absorbirbare Gasbestandtheil entzogen wird. Sodann tritt es in die **Gasuhr** G über, in welcher der nichtabsorbirbare Gasbestandtheil zur Messung gelangt. Zur Regulirung des Gasstromes dient der Schraubenquetschhahn h; mit

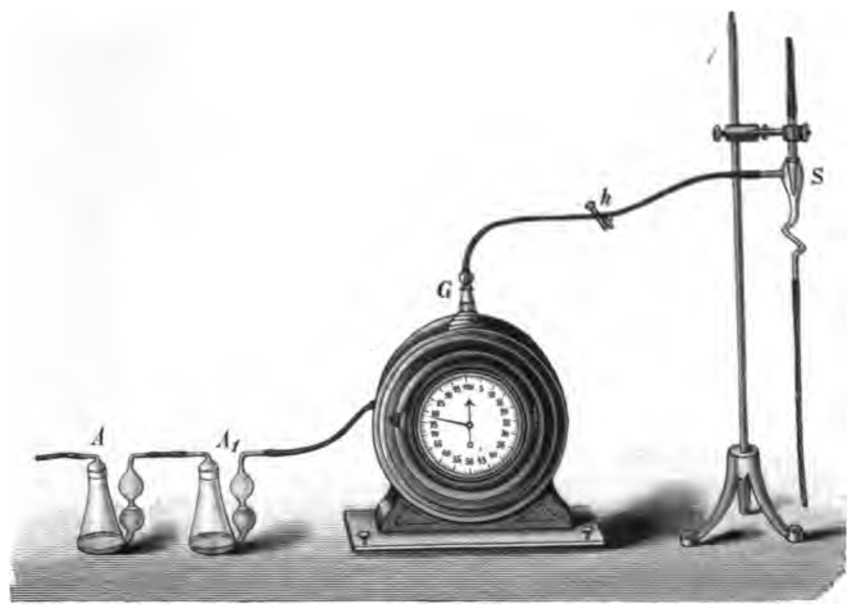


Fig. 73.

seiner Hilfe gelingt es, dafür zu sorgen, dass der Unterdruck im Messapparate nur ein geringer ist und eben genügt, das Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchzuführen.

An Stelle von Saugpumpe und Gasmesser kann man sich auch eines mit Wasser gefüllten **Aspirators** (Fig. 74) bedienen und das während des Versuches aus diesem abgeflossene Wasser messen oder wägen. Die Anwendung dieser Vorrichtung ist namentlich in solchen Fällen geboten, in denen ein Angriff des Gasmessers durch saure oder dessen Verschmierung durch theerige Bestandtheile des zu messenden Gases zu befürchten wäre. Rohes Leuchtgas z. B. leitet man zuerst durch das Absorptionsgefäss a, in welchem der zu bestimmende Gasbestand-

theil, etwa Ammoniak, zur Absorption gebracht wird, während die Vorlage *b*, deren Aufsatz mit Baumwolle zu füllen ist, zur Zurückhaltung von Schwefelwasserstoff, Theer u. a. m., der Aspirator *c* aber zur Messung des Gases dient. Letzterem giebt man zweckmässig einen bestimmten, beispielsweise 20 l betragenden Inhalt, auch kann man seinen oberen Hahn mit



Fig. 74.

Mikrometerschraube versehen, durch deren Einstellung sich dann der Wasserablauf genau nach Erforderniss ergeben lässt. Es gelingt diese Regulirung aber auch schon mittelst eines Schraubenquetschhahnes, wie solcher sich in der Abbildung angedeutet vorfindet.

Handhabung. Das Absorptionsmittel wird immer in Gestalt einer titrirten, am besten normalen Lösung und in gemessenem Ueberschuss angewendet, welchen man nach beendetem Durchgange eines bestimmten Gasvolumens mit Hilfe einer zweiten, geeigneten Titerflüssigkeit zurückmisst. Aus der Differenz ergiebt

sich, dem Volumen der verbrauchten Normallösung entsprechend, das Volumen des absorbirbaren Gasbestandtheiles = n, während der nichtabsorbirbare = m an der Gasuhr abgelesen oder durch Messung der aus dem Aspirator abgeflossenen Wassermenge ermittelt wird. Letzterer Bestandtheil bedarf bei genaueren Bestimmungen noch der Reduction auf den Normalzustand; im Uebrigen erfolgt die Berechnung des procentualen Gehaltes nach der Formel $\frac{100 \cdot n}{n + m}$. Die Geschwindigkeit des durch die Absorptionsflüssigkeit geführten Gasstromes richtet sich nach der Absorbirbarkeit des zu bestimmenden Gases und nach der Vollkommenheit des Absorptionsapparates. Sie ist demnach eine verschiedene und kann 10 bis 50 l Gasdurchgang pro Stunde betragen.

Anwendung:

1. Bestimmung des Ammoniaks im rohen und gereinigten Leuchtgase, im Acetylen, in den Gasen der Kokereien, Ammoniaksodafabriken u. s. w. Als Absorptionsmittel verwendet man gasnormale Schwefelsäure, zum Rücktitriren gasnormales Kaliumhydroxyd, als Indicator Methylorange oder Hämatoxylin. Bei Leuchtgasuntersuchungen schaltet man zwischen Absorptionsgefäss und Gasuhr noch eine mit essigsaurem Blei beschickte Waschflasche, sowie ein mit lockerer Baumwolle gefülltes Glasrohr ein, um Schwefelwasserstoff, bez. Theer, zurückzuhalten. Für die Bestimmung des Ammoniaks im rohen Leuchtgase, im Rohacetylen und in Koksofengasen genügen 20 l des Untersuchungsobjectes, zu derjenigen im gereinigten Leuchtgase sind 100 l erforderlich. Letzterenfalls pflegt man sich bei der Abmessung einer Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung (S. 50) zu bedienen. Da das Ammoniak von der vorgelegten Säure leicht aufgenommen wird, so kann der Gasdurchgang ein rascher sein und 15 bis 20 l bei Anwendung des S. 136 beschriebenen, besonders gut wirkenden H. Drehschmidt'schen Absorptionscylinders sogar 60 bis 70 l in der Stunde betragen.

Beispiel:

Ammoniakbestimmung im gereinigten Leuchtgase.

Barometerstand (B) 730 mm,
Thermometerstand (t) 18°,

angewendete Normal-Schwefelsäure	50,00	ccm,
verbrauchte Normal-Kalilauge	49,34	„
Differenz (n)	0,66	„

durch den Gasmesser gegangenes Gas (*m*) 100 l, d. i. corrigirt 88223 ccm.

Hiernach beträgt der Ammoniakgehalt

a) bei Vernachlässigung der Correction:

$$\frac{100 \,.\, n}{n + m} = \frac{100 \,.\, 0{,}66}{0{,}66 + 100\,000} = 0{,}00066 \text{ Vol.-Proc. } NH_3;$$

b) bei Anbringung der Correction:

$$\frac{100 \,.\, n}{n + m} = \frac{100 \,.\, 0{,}66}{0{,}66 + 88\,223} = 0{,}00074 \text{ Vol.-Proc. } NH_3.$$

Zu besserer Uebersicht pflegt man jedoch so geringe Gehalte nicht in Volumenprocenten, sondern in Grammen pro 100 cbm Gas auszudrücken. Das vorliegende Gas würde in 100 cbm 740 ccm = 0,56 g Ammoniak enthalten haben. Ungereinigtes Leuchtgas kann natürlich viel mehr, Rohacetylen, nach dem Tropfsystem hergestellt, bis 0,50 Vol.-Proc. oder 380 g Ammoniak in 100 cbm enthalten[1]).

2. Bestimmung des Cyans und Cyanwasserstoffs im Leuchtgase. Die Thatsache, dass Cyan[2]) und Cyanwasserstoff auch bei Gegenwart von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Ferrocyankalium durch Kalilauge gebunden werden, sobald sich in dieser Eisenhydroxydul in frischgefälltem Zustande befindet, hat H. Drehschmidt[3]) für die Bestimmung beider verwerthet. Das von ihm ausgearbeitete Verfahren sei im Nachstehenden in etwas vereinfachter, auf den Zweck eines Lehrbuches zugeschnittener Gestalt wiedergegeben:

Zu jeder Bestimmung verwendet man 100 l Gas und leitet dieselben mit einer Geschwindigkeit von 60—80 l in der Stunde durch zwei Absorptionscylinder mit Glockenansatz (Fig. 72, S. 136), von denen der erste mit 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), der zweite mit 5 ccm Ferrosulfatlösung, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser beschickt worden ist. Zur Darstellung der erforderlichen Kalilauge verwendet man reines, chlorfreies Aetzkali des Handels; die durch Auflösen von 1 Gew.-Theil desselben in 3 Gew.-Theilen Wasser erhaltene Kalilauge hat 1,178 spec. Gew. und enthält in 100 Gew.-Theilen 20 Gew.-Theile KOH. Eine ihr annähernd gleichwerthige

---

[1]) A. Rossel u. E. Landriset, Zeitschr. f. angew. Chem., 1901, S. 77.

[2]) Ueber das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgase vergl. H. Kunz-Krause, Zeitschr. f. angew. Chem., 1901, S. 652.

[3]) H. Drehschmidt, Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg., 1892, S. 221 u. 268.

Schwefelsäure erhält man durch Verdünnen von concentrirter reiner Schwefelsäure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes an Wasser. Die Relation zwischen beiden Flüssigkeiten muss durch Titriren festgestellt werden.

Nach beendeter Absorption vereinigt man den Inhalt beider Gefässe, verdünnt ihn auf 250 ccm und filtrirt ihn durch ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrate verwendet man 200 ccm = 80 l Gas, entsprechend 16 ccm Kalilauge, neutralisirt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Wirkungswerthe, fügt 2 g schwefelsaures Ammonium, 15 g Quecksilberoxyd (in Wirklichkeit genügt viel weniger), sowie einige Tropfen Ammoniak hinzu und erhitzt bis zum gelinden, eine Viertelstunde andauernden Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 300 ccm und filtrirt wiederum durch ein trockenes Filter. Von dem jetzt erhaltenen Filtrate werden 250 ccm = = 66,66 l Gas in einen Messkolben von 300 ccm Inhalt gebracht, 6—8 ccm Ammoniak von 0,91 spec. Gew. und 7 g Zinkstaub zugesetzt und Alles gut durchgeschüttelt. Dann giebt man 2 ccm Kalilauge (1 : 3) zu, füllt bis zur Marke des Kolbens auf, schüttelt wieder um und filtrirt durch ein doppeltes Filter. Von dem Filtrate verwendet man 200 ccm = 44,44 l Gas zur Titrirung nach J. Volhard's Methode, indem man 10 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat zusetzt, mit Salpetersäure ansäuert und den Ueberschuss der Silberlösung mit $^1/_{10}$ sulfocyansaurem Ammonium unter Zugabe von Eisenalaun als Indicator zurückmisst. 1 ccm $^1/_{10}$ Silbernitrat entspricht 0,002584 g Cyan.

Man pflegt den Gehalt des Leuchtgases in Grammen Cyan, bezogen auf 100 cbm Gas, auszudrücken. Bei der Untersuchung des Freiberger Strassengases betrug der Verbrauch an $^1/_{10}$ Silbernitrat auf die erwähnten 200 ccm Filtrat, entsprechend 44,44 l Gas, 1,44 ccm = 0,003721 g Cyan; somit würden in 100 cbm Leuchtgas (nicht corrigirt) 8,37 g Cyan gefunden worden sein.

3. Bestimmung des Stickstofftrioxyds in Bleikammergasen u. a. m. Als Absorptionsmittel dient concentrirte Schwefelsäure. Man beschickt zwei Volhard-Fresenius'sche Vorlagen mit je 25 ccm derselben und saugt etwa 10 l des zu untersuchenden Gases, nach Befinden aber auch mehr, in langsamem Strom durch dieselben. Als Saugapparat dient ein Aspirator mit aufgesetztem Manometer; das ausgeflossene Wasser wird gemessen. Hierauf mischt man den Flüssigkeitsinhalt beider

Vorlagen durch Hin- und Hergiessen gut durch und kann nun die Bestimmung des davon aufgenommenen Stickstofftrioxyds nach einer der nachbeschriebenen Weisen vornehmen:

a) Man füllt einen Theil der Säure in eine Glashahnbürette und lässt ihn unter Umrühren tropfenweise in ein gemessenes Volumen stark mit 40° warmem Wasser verdünnten gasnormalen übermangansauren Kaliums einfliessen bis, gemäss dem Vorgange

$$5\,N_2O_3 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + \\ + 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + H_2O,$$

die Entfärbung sich vollzogen hat. Aus dem Volumen der verbrauchten Säure und dem Volumen des der Titrirung unterworfenen übermangansauren Kaliums berechnet man, wieviel Cubikcentimeter übermangansaures Kalium durch die in den beiden Vorlagen enthalten gewesenen 50 ccm Säure entfärbt worden sein würden und erhält auf diese Weise den Werth n, während der Werth m durch das aus dem Aspirator ausgeflossene Volumen Wasser gegeben ist.

b) Man lässt ein gemessenes Volumen der Säure in ein bekanntes überschüssiges Volumen übermangansauren Kaliums einfliessen und titrirt den verbliebenen Ueberschuss mit Wasserstoffsuperoxyd von beliebigem aber bekanntem Wirkungswerthe zurück.

c) An Stelle der titrimetrischen Bestimmung des von der Schwefelsäure aufgenommenen Stickstofftrioxyds kann man sich auch der gasvolumetrischen bedienen, indem man einen mit der Pipette abgehobenen Theil der Flüssigkeit in das Nitrometer (S. 36) bringt, mit wenig reiner Schwefelsäure nachspült und einige Zeit mit dem die Sperrflüssigkeit bildenden Quecksilber durchschüttelt, wobei das Stickstofftrioxyd in gasförmiges, unter Anwendung des Gasvolumeters (S. 42) messbares Stickoxyd übergeht. 1 Vol. des erhaltenen Stickoxyds entspricht 0,5 Vol. salpetrigsaurem Gase, 1 ccm Stickoxyd (normal) 0,0016993 g N_2O_3.

4. Bestimmung des Stickoxyds in Bleikammergasen u. a. m. Die anzuwendende Methode[1]) setzt voraus, dass das im Gase enthaltene Stickstofftrioxyd vorher vollständig entfernt worden sei. Man lässt das Gas, nachdem es, wie unter 3 beschrieben, zwei mit Schwefelsäure gefüllte Absorptionsgefässe passirt hat, durch eine Zehnkugelröhre treten, welche ein be-

[1]) Vergl. auch G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 568.

kanntes Volumen mit Schwefelsäure stark angesäuertes und bis zur Füllung der Röhre verdünntes übermangansaures Kalium (n) enthält. An dieselbe schliesst sich dann der Aspirator an und die aus diesem ausgeflossene Wassermenge (m) wird gemessen. Die Absorption des Stickoxyds vollzieht sich nach dem Vorgange:

$$10\,NO + 6\,KMnO_4 + 9\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + \\ + 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 4\,H_2O$$

und sie ist eine vollständige. Die Zurücktitrirung des verbliebenen Ueberschusses von übermangansaurem Kalium erfolgt durch Wasserstoffsuperoxyd; sollte sich in der Zehnkugelröhre etwas Mangansuperoxyd abgesetzt haben, so lässt sich dieses auf das Leichteste vor der Titrirung durch Ausspülen jener mit etwas, natürlich ebenfalls zu messendem Wasserstoffsuperoxyd unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure entfernen. Den Titer des Wasserstoffsuperoxyds wählt man empirisch.

5. Bestimmung des Chlors. Man bewirkt die Absorption durch eine gasnormale Auflösung von arseniger Säure in saurem, kohlensaurem Natrium und titrirt den verbliebenen Ueberschuss an arseniger Säure unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung zurück.

6. Bestimmung des Chlorwasserstoffs in Gasen von der chlorirenden Röstung, in Rauchgasen, in den Canal- und Kamingasen der Sulfatöfen, den Austrittsgasen der Salzsäure-Condensatoren u. a. m. Man bewirkt die Absorption durch ein bekanntes Volumen Normal-Kalilauge und misst den Ueberschuss mit einer Normalsäure zurück. Bei gleichzeitiger Gegenwart anderer gasförmiger Säuren kann man die Absorptionsflüssigkeit nach beendeter Operation auch nach J. Volhard mit Salpetersäure ansäuern, einen gemessenen Ueberschuss von Normal-Silberlösung sowie etwas Eisenalaunlösung zusetzen und den Silberüberschuss mit sulfocyansaurem Ammonium zurückmessen.

Ist neben Chlorwasserstoff Chlor zugegen, so wendet man als Absorptionsmittel eine Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensaurem Natrium an und bestimmt sodann in einem Theile der Flüssigkeit das Chlor titrimetrisch nach 5, in einem zweiten den Gesammt-Chlorwasserstoff, wie vorstehend beschrieben, durch Titrirung mit Silberlösung nach Volhard's Methode. Da 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chlorwasserstoff liefert, so

ist von dem gefundenen Gesammtvolumen des Chlorwasserstoffs das doppelte Volumen des gefundenen Chlors in Abzug zu bringen, um den ursprünglich vorhanden gewesenen Chlorwasserstoff zu finden.

7. Bestimmung der Gesammtsäure in säurearmen Gasen der Schwefelsäure-, Salzsäure-, Sulfitcellulose-, Ultramarin-, Glas-, Superphosphatfabriken, Röstanlagen, Hopfen-Schwefeldörren, Ziegeleien u. a. m. Bei der Untersuchung sehr säurearmer Gase reicht der aus einer einfachen Flasche bestehende Reich'sche Absorptionsapparat (S. 124) nicht aus, um die Bindung der sauren Bestandtheile mit Sicherheit herbeizuführen. An seiner Stelle verwendet man dann besser eine G. Lunge'sche Zehnkugelröhre (S. 135), beschickt dieselbe mit einem bekannten Volumen titrirter Kali- oder Natronlauge, verbindet sie mit einem Aspirator von 10—15 l Wasserinhalt und führt von dem zu untersuchenden Gase ein ausreichendes Volumen im langsamen Strom durch die Flüssigkeit. Hierauf spült man diese in ein Becherglas und nimmt die Rücktitrirung des verbliebenen freien Alkalis mit Schwefelsäure vor, wobei man als Indicator am besten Methylorange verwendet.

Den Titerflüssigkeiten, deren man sich hierbei bedient, giebt man nicht gasnormale Stärke, sondern man bezieht ihren Wirkungswerth auf das für maassanalytische Arbeiten giltige titrimetrische System, demzufolge $^1/_{10}$ Normal-Natriumhydroxyd 4,00 g $NaOH$, $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure 4,80 g H_2SO_4 im Liter enthalten. 1 ccm der alkalischen Absorptionsflüssigkeit entspricht sonach:

0,0040 g SO_3,
0,0048 „ H_2SO_4,
0,0032 „ SO_2,
0,0036 „ HCl,
0,0020 „ HF
u. s. w.

Es wird nämlich im vorliegenden Falle das Ergebniss der Untersuchung nicht in Volumenprocenten des gasförmigen oder gasförmig gedachten Gasbestandtheils, sondern in Grammen Gesammtsäure, enthalten in einem Cubikmeter des untersuchten Gases von 0^0 t und 760 mm B, ausgedrückt. Diese Gesammtsäure wird in Gestalt einer bestimmten Verbindung, bei der Schwefelsäurefabrikation zum Beispiel in Grammen SO_3

(d. i. $SO_2 + SO_3 + H_2SO_4$ + Säuren des Stickstoffs als SO_3 verrechnet), aufgeführt. Man erhält so einen Maassstab für die Gesammtacidität des Gases und es würde unbenommen, vielleicht sogar zweckmässig sein, den nämlichen Maassstab auch beim Vorhandensein anderer saurer Gase, wie z. B. demjenigen von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Fluorsilicium u. a. m., in Anwendung zu bringen. Für das Königreich Preussen und ebensowohl für das Königreich Sachsen gilt die Bestimmung[1]), dass die bei der Schwefelsäurefabrikation und verwandten Betrieben, insbesondere bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, entweichenden Gase bei ihrem Eintritt in die Esse (das heisst vor und nicht nach demselben) nicht mehr Säuren des Schwefels und Stickstoffs enthalten dürfen, als 5 g SO_3 im Cubikmeter entspricht. Nur für die mit Zinkhüttenbetrieb verbundenen Schwefelsäurefabriken sind bis auf Weiteres, jedoch nicht als bindende Norm, 8 g SO_3 im Cubikmeter als Grenzzahl nachgelassen, derart, dass die Entscheidung unter Berücksichtigung der örtlichen Lage einer jeden Fabrik von Fall zu Fall getroffen werden soll. Dass diese Grenzen nicht unbillig eng gezogen sind, wird klar, wenn man sich den Effect vergegenwärtigt, welchen die Verdampfung von 5 bez. 8 kg Schwefelsäureanhydrid in einem Saale von 1000 cbm Inhalt zur Folge haben würde.

In England darf die Gesammtacidität der Fabrikabgase das Aequivalent von 9,15 g SO_3 pro Cubikmeter bei $15{,}5^0\ t$ und 760 mm Quecksilberdruck nicht überschreiten.

Beispiel:

Bestimmung der Gesammtacidität der Abgase einer Schwefelsäureanhydrid-Fabrik.

Titer des Natriumhydroxyds $^1/_{10}$ normal; 1 ccm = 0,0040 g SO_3,
angewendetes $^1/_{10}$ Natriumhydroxyd (in der Zehnkugelröhre auf 125 ccm verdünnt) 50,00 ccm,
beim Rücktitriren verbrauchte $^1/_{10}$ Schwefelsäure 38,05 „
Differenz:
durch die Gesammtsäure des Gases neutralisirtes $^1/_{10}$ Natriumhydroxyd 11,95 „
entsprechend:

$$11{,}95 \,.\, 0{,}0040 = 0{,}0478 \text{ g } SO_3.$$

Aus dem Aspirator ausgeflossenes Wasser 11,320 l,
Stand des Correctionsapparates 111,3 ccm,
angewendetes Gas, corr. 10,170 l.

[1]) Im Auszuge: Chem. Ind., 1898, S. 535.

Mithin gefunden in 1 cbm Gas:

$$\frac{0{,}04780 \,.\, 1000}{10{,}170} = 4{,}70 \text{ g Gesammtsäure } (SO_2 + SO_3 + H_2SO_4 \text{ als } SO_3 \text{ verrechnet}).$$

3. Gewichtsbestimmung.

Die Bestimmung der Gase durch Ueberführung in wägbare Verbindungen erfolgt nur ausnahmsweise und insbesondere in solchen Fällen, wo der zu bestimmende Bestandtheil in geringfügiger Menge vorhanden ist, volumetrische Methoden also nicht in Anwendung kommen können. Anordnung und Handhabung des Absorptionsapparates sind dabei die unter 2. B. c. (S. 134) beschriebenen, und in gleicher Weise, wie dort angegeben, erfolgt im Allgemeinen die Berechnung des Resultates.

Anwendung:

1. Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Acetylen im Leuchtgase. Der durch eine Gasuhr oder einen Aspirator zu messende Gasstrom passirt vor dem Eintritt in die Messvorrichtung der Reihe nach zwei Volhard'sche Absorptionsapparate, deren jeder 25 ccm einer concentrirten, ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber enthält, hierauf ein ca. 25 ccm langes, mit Platin-Asbest gefülltes und zum ganz dunklen Glühen erhitztes Verbrennungsrohr, und endlich wiederum zwei je 25 ccm ammoniakalische Silberlösung enthaltende Volhard'sche Apparate. Will man recht sicher gehen, so kann man vor und hinter dem Verbrennungsrohre, statt zwei, je drei Absorptionsgefässe einschalten. Für jede Untersuchung verwendet man ohngefähr 100 l Gas, denen man 10 bis 12 Stunden Zeit zum Durchgange lassen muss.

Der Inhalt der beiden vor dem Verbrennungsrohre befindlichen Vorlagen beginnt nach einiger Zeit eine erst weissliche, später etwas dunklere Trübung anzunehmen, welche durch die Ausscheidung von Acetylensilber und Schwefelsilber verursacht wird. Es gelangen in diesen Vorlagen Acetylen und Schwefelwasserstoff zur Absorption.

Schwefelkohlenstoff und andere im Leuchtgas auftretende Schwefelverbindungen werden beim Passiren des Verbrennungsrohres in Berührung mit dem heissen Platin-Asbest in Schwefelwasserstoff umgewandelt, welcher in den nachfolgenden Absorptionsgefässen zur Aufnahme gelangt und eine schwarzbraune Fällung von Schwefelsilber veranlasst.

Nach beendigter Operation vereinigt man den Inhalt der ersten und andererseits denjenigen der letzten Vorlagen, filtrirt jeden der beiden Niederschläge ab und wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus.

Der in den ersten Vorlagen enthalten gewesene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei man behutsam verfahren und den Trichter mit einem Uhrglase bedecken muss. Es entwickelt sich unter schwachem Aufschäumen Acetylen, während der Niederschlag sich in ein Gemenge von Chlorsilber und Schwefelsilber verwandelt. Nach erfolgtem Auswaschen extrahirt man das Chlorsilber mit wenig verdünntem Ammoniak, fällt es durch Ansäuern des Filtrates mit Salpetersäure wieder aus und bringt es in bekannter Weise zur Wägung. Aus seiner Menge berechnet man das vorhanden gewesene Acetylen. Durch die Untersuchungen von Edward H. Keiser[1]) ist festgestellt worden, dass dem Acetylensilber die Formel C_2Ag_2 zukommt. Demnach vollzieht sich die Zersetzung desselben durch Chlorwasserstoffsäure nach der Gleichung

$$C_2Ag_2 + 2\,HCl = 2\,AgCl + C_2H_2$$

und es entspricht:

1 g Chlorsilber = 0,0907 g Acetylen
= 78,12 ccm „ (normal).

Das in Ammoniak unlösliche, auf dem Filter verbliebene Schwefelsilber entspricht dem vorhanden gewesenen Schwefelwasserstoff. Die Untersuchung hat ergeben, dass dasselbe kein freies Silber enthält, und deshalb kann man den Niederschlag nach Verbrennung des Filters durch Glühen im Wasserstoffstrome ohne Weiteres in wägbares metallisches Silber überführen.

Es entspricht:

1 g Silber = 0,1486 g Schwefel,
= 0,1579 „ Schwefelwasserstoff,
= 103,78 ccm „ (normal).

Das in den beiden hinter dem Verbrennungsrohr befindlichen Vorlagen enthaltene Schwefelsilber ist aus den übrigen im Leuchtgase enthalten gewesenen Schwefelverbindungen, dem Schwefelkohlenstoff, dem Phenylsenföl u. a. m. hervor-

[1]) Edward H. Keiser, American. Chem. Journ., Vol. XIV., No. 4, S. 285.

gegangen. Es wird in der nämlichen Weise in Silber übergeführt, worauf man dieses zur Wägung bringt und die Umrechnung auf eine bestimmte Verbindung, z. B. Schwefelkohlenstoff, vornimmt.

Es entspricht:

1 g Silber = 0,1486 g Schwefel,
= 0,1764 „ Schwefelkohlenstoff,
= 52,12 ccm „ (in Gasform normal).

Den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff pflegt man in der Regel nicht in Volumenprocenten auszudrücken, überhaupt nicht als solchen aufzuführen, sondern man begnügt sich damit, die Gewichtsmenge des in 100 cbm Gas enthaltenen Schwefels, in Grammen ausgedrückt, als Gesammtschwefelgehalt des Leuchtgases anzugeben. Die Bestimmung desselben erfolgt zumeist durch Verbrennung eines bekannten Volumens des zu untersuchenden Gases, Auffangung des sauren Verbrennungsproductes in einer mit etwas Brom versetzten Auflösung von kohlensaurem Kalium und Ausfällung der entstandenen Schwefelsäure mit Chlorbarium. 1 g Bariumsulfat entspricht 0,1373 g Schwefel. Methoden zur derartigen summarischen Bestimmung des Schwefels im Leucht- und Heizgase sind u. a. von H. Drehschmidt[1]) und Ferd. Fischer[2]) angegeben worden.

Beispiel:

Bestimmung von Acetylen, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase.

Barometerstand (B) 733 mm,
Thermometerstand (t) 18°,
angewendetes Gasvolumen 107 l,
d. i. corrigirt 94787 ccm.

Durch Wägung gefunden:

Chlorsilber = 0,3190 g = 24,92 ccm Acetylen,
Silber a = 0,0111 „ = 1,15 „ Schwefelwasserstoff,
„ b = 0,3888 „ = 20,26 „ Schwefelkohlenstoff in Gasform.

Berechnung des Gesammtschwefelgehaltes:

Silber a = 0,0111 g = 0,001647 g Schwefel,
„ b = 0,3888 „ = 0,057765 „ „
Summa 0,059412 g Schwefel.

100 cbm Leuchtgas enthalten 62,68 g Schwefel.

---

1) H. Drehschmidt, Chem. Ztg., 1887, S. 1382.
2) Ferd. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1897, S. 302.

In Volumenprocenten ausgedrückt würde man gefunden haben:

Acetylen	0,02629	Vol.-Proc.
Schwefelwasserstoff	0,00121	„ „
Schwefelkohlenstoff	0,02126	„ „

2. Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff im Rohacetylen. Der Schwefelgehalt des Acetylengases rührt weniger vom Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, als von demjenigen organischer Schwefelverbindungen her, wie sie von G. von Knorre und K. Arndt[1]) daraus abgeschieden worden sind. Es wird jedoch, wie beim Leuchtgase, zulässig sein, sie als Schwefelwasserstoff zu verrechnen, sofern man es nicht vorziehen will, die Angabe nach Grammen Schwefel, enthalten in 100 cbm Gas, zu machen. Nach A. Rossel und E. Landriset[2]) sind in 100 l Acetylen je nach der Beschaffenheit des zu seiner Entwickelung verwendeten Calciumcarbids und des dabei befolgten Verfahrens 0,021 bis 0,111 g Schwefel, in 100 cbm des Gases also 21 bis 111 g Schwefel, enthalten, was 0,01466 bis 0,07746 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff entsprechen würde. Ferner wurden in 100 l Acetylen im Maximum 0,080 g oder 0,05261 Vol.-Proc. Phosphorwasserstoff gefunden, wonach auf 100 cbm des Gases 73 g Phosphor entfallen würden.

Die Bestimmung beider Verunreinigungen erfolgt nach G. Lunge und Edward Cedercreutz[3]) am besten derart, dass man ein bekanntes Volumen des Gases im langsamen Strome durch eine Zehnkugelröhre leitet, die vorher mit einer 2—3 procentigen Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium beschickt worden war. Nach beendigter Operation spült man die Flüssigkeit in einen Messkolben, halbirt sie und bestimmt unter Anwendung der bekannten gewichtsanalytischen Methoden in der einen Hälfte die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat, in der anderen die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Es entsprechen:

1 g Bariumsulfat	=	0,1373	g	Schwefel,
	=	0,1459	„	Schwefelwasserstoff,
	=	95,86	ccm	„ (normal).

---

[1]) G. von Knorre u. K. Arndt, Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl., 1900, S. 155.

[2]) A. Rossel u. E. Landriset, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 77.

[3]) G. Lunge u. Edward Cedercreutz, Zeitschr. f. angew. Chem., 1897, S. 651.

1 g Magnesiumpyrophosphat = 0,2784 g Phosphor,
= 0,3055 „ Phosphorwasserstoff,
= 200,91 ccm „ (normal).

3. Nachweisung und annähernde Bestimmung sehr geringer Mengen von schwefliger Säure und Schwefelsäure in hüttenrauchverdächtiger Waldluft. Nach dem Vorgange von H. Ost[1]) hat H. Wislicenus[2]) den Säuregehalt hüttenrauchverdächtiger Waldluft dadurch zur chemischen Bindung und hinterherigen Bestimmung zu bringen gesucht, dass er 1 qm grosse, mit Molleton oder besser Rips bespannte Holzrahmen, deren Oberfläche durch Befeuchten mit Barytwasser mit kohlensaurem Barium imprägnirt worden war, längere Zeit hindurch der Einwirkung der zu prüfenden Luft aussetzte. Mit Hilfe dieser „Versuchslappen" ist es möglich geworden, nicht allein ein Urtheil über die eingetretene Berussung zu gewinnen, sondern auch durch spätere Einäscherung des Gewebes und Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes der Asche den Grad der Absättigung festzustellen, welchen das kohlensaure Barium durch den Uebergang in schwefelsaures Barium erfahren hatte. Es werden fünf Grade der Säureabsättigung unterschieden, nämlich 40 %, 40—60 %, 60—80 %, 80—90 % und 90—100 %. Die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen haben bis jetzt im Wesentlichen Folgendes ergeben:

Kleinere und mittlere Ortschaften haben, auch wenn sie zahlreiche Feuerungen besitzen, so gut wie keine Bedeutung. Sie sind in die niedrigste Gefahrenklasse einzureihen. 1—2 km von ihnen entfernt sind Fichtenwaldungen vor gewöhnlichem Steinkohlenrauch vollständig sicher. Selbst die grösste Stadt mit ausgedehnter Industrie lässt an Fichten nur nach der Windlage chronische Schäden erkennen. Fichtenwaldungen in der Nähe von grossen Fabrikstädten werden durch schweflige Säure geschädigt. Die Dampfziegeleien mit ihren Ringöfen sind den Wäldern besonders im Erzgebirge schädlich[3]), während sie im

---

[1]) H. Ost, Chem. Ztg., 1896, S. 170.

[2]) H. Wislicenus, Tharandter Forstliches Jahrb., Bd. 48, S. 173; ferner Bericht des Leipziger Tagebl. v. 4. Juli 1901 über die Verhandl. d. Sächs. Forstvereins in Eibenstock; vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem., 1901, S. 689.

[3]) Vergl. die gegentheilige Behauptung von Ramann, Mitth. d. Deutsch. Vereins f. Thon-, Cement- und Kalk-Industrie, 1901, No. 37, S. 83.

Niederlande fast unschädlich erscheinen. Der Locomotivrauch, der keine schweflige Säure sondern Schwefelsäure und Wasserdampf enthält, verursacht nur in ganz geringem Umfange Schaden. Glashütten und Düngerfabriken bilden ebenfalls Quellen acuter Waldschädigungen. Die Bestrebungen der Wissenschaft gehen dahin, die Gefahrenklassen noch schärfer abzugrenzen, damit den Industrieen kein Unrecht geschieht.

III. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Verbrennung.

1. Allgemeines über die Verbrennung der Gase.

Diejenigen Bestandtheile eines Gasgemenges, welche sich nicht auf absorptiometrischem Wege daraus entfernen und nach einer der im Vorstehenden beschriebenen Methoden bestimmen lassen, weil es kein Absorptionsmittel für dieselben giebt, führt man, soweit sie dies gestatten, durch Verbrennung mit Sauerstoff in verdichtbare oder absorbirbare Verbindungen über. Hierbei gelangt sowohl der brennbare Gasbestandtheil als auch der zu dessen Verbrennung erforderlich gewesene Sauerstoff zum Verschwinden, es tritt eine Volumenverminderung, eine Contraction, ein, aus deren Betrag man, da die Verbrennung, sich stets nach ganz bestimmtem Volumenverhältniss vollzieht das Volumen des verbrannten Gasbestandtheils ableiten kann.

Eine fernerweite, in gesetzmässiger Beziehung zu dem Volumen des verbrannten Gases stehende und dessen Bestimmung gestattende Volumenverminderung erreicht man durch hinterherige Absorption der als gasförmiges Verbrennungsproduct etwa auftretenden Kohlensäure.

Den zur Verbrennung von Gasen erforderlichen Sauerstoff pflegt man bei technischen Gasuntersuchungen bisweilen in reinem Zustande, zumeist aber in Gestalt von Luft und selbstverständlich in mässigem Ueberschuss anzuwenden.

Nur drei Gase sind es, welche sich der absorptiometrischen Bestimmung entziehen nnd deren Volumen deshalb auf andere Weise ermittelt werden muss, nämlich:

Wasserstoff, durch Sauerstoff zu flüssigem Wasser verbrennbar,

Methan, durch Sauerstoff zu flüssigem Wasser und gasförmiger, aber absorbirbarer Kohlensäure verbrennbar,

Stickstoff, nicht verbrennbar und deshalb bei Beendigung der Analyse als gasförmiger, direct messbarer Rest übrig bleibend.

Zu flüssigem Wasser muss der reine wie der im Methan enthaltene Wasserstoff um deshalb verbrennen, weil das der Untersuchung unterliegende Gas bereits mit Wasserdampf gesättigt ist.

Angenommen, man habe bei der Analyse eines Gasgemenges die darin enthaltenen absorbirbaren Bestandtheile in der S. 119 vorgeschriebenen Reihenfolge durch Absorption entfernt, nämlich:

1. Kohlensäure durch Kalilauge,
2. schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure,
3. Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäure u. a. m.,
4. Kohlenoxyd durch ammoniakalisches Kupferchlorür,

so verbleibt zuletzt ein

5. nichtabsorbirbarer Gasrest,

dessen Volumen sich durch die directe Messung ergiebt. Letzteren bringt man in einer Hempel'schen oder Bunte'schen Gasbürette zur Absperrung und verwendet ihn hierauf ganz oder theilweise zur aufeinanderfolgenden Bestimmung des darin enthaltenen Wasserstoffs, Methans und Stickstoffs oder des einen und des anderen der von diesen darin vertretenen Gase. Bevor man die Verbrennung vornimmt, hat man dem Gase ein bekanntes, zuverlässig ausreichendes Volumen Sauerstoff oder Luft zuzusetzen. Um dieses richtig zu bemessen, nimmt man an, dass der Gasrest durchweg aus brennbarem Gase bestehe, vernachlässigt also zunächst den selten fehlenden Stickstoffgehalt desselben. Den Sauerstoffgehalt der Luft veranschlagt man zu rund 20 Vol.-Proc.

Die Verbrennung des Wasserstoffs vollzieht sich nach folgendem Vorgange und den dadurch ausgedrückten Volumenverhältnissen:

$$2H + O = H_2O$$

das ist

2 Vol. H + 1 Vol. O = 2 Vol. Wasserdampf, übergehend in 0 Vol. flüssiges Wasser.

Es liefern also:

3 Vol. Gas (2 Vol. H + 1 Vol. O) = 0 Vol. flüssiges Wasser,

und es beträgt die Contraction C

$$C = 3 \text{ Vol.},$$

woraus sich, da von diesen 3 Volumina 2 Volumina als Wasserstoff zugegen gewesen waren, ergiebt, dass der verbrannte Wasserstoff

$$H = \frac{2C}{3} \text{ Vol.}$$

betragen hatte.

Ist man sicher, dass der der Verbrennung zu unterwerfende Gasrest neben etwa vorhandenem Stickstoff nur Wasserstoff aber kein Methan enthält, so würde man mithin auf je 2 Vol. desselben 1 Vol. Sauerstoff als solchen oder in Gestalt von 5 Vol. Luft (auf je 1 ccm Gasrest 2,5 ccm Luft) zuzusetzen haben.

Die Verbrennung des Methans vollzieht sich nach folgendem Vorgange und den dadurch ausgedrückten Volumenverhältnissen:

$$CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das ist:

2 Vol. CH_4 + 4 Vol. O = 2 Vol. CO_2 + 4 Vol. Wasserdampf, letztere übergehend in 0 Vol. flüssiges Wasser.

Es liefern also:

6 Vol. Gas (2 Vol. CH_4 + 4 Vol. O) = 2 Vol. CO_2

und es beträgt die bei der Verbrennung eintretende Contraction C

$$C = 6 - 2 = 4 \text{ Vol.},$$

woraus sich, da von diesen 4 Volumina 2 Volumina als Methan zugegen gewesen waren, ergiebt, dass das verbrannte Methan

$$CH_4 = \frac{C}{2} \text{ Vol.}$$

betragen hatte.

Bringt man auch das zweite Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, deren Volumen demjenigen des verbrannten Methans gleich ist, durch hinterherige Absorption mit Kaliumhydroxyd zum Verschwinden, so liefern obige 6 Vol. Gas (2 Vol. CH_4 + 4 Vol. O) = 0 Vol. flüssiges Wasser; es beträgt also die bei der Verbrennung und darauffolgenden Absorption der Kohlensäure eintretende Contraction C_1

$$C_1 = 6 \text{ Vol.}$$

und da von diesen 6 Volumina 2 Volumina als Methan zugegen gewesen waren, so ergiebt sich, dass das verbrannte Methan

$$CH_4 = \frac{C_1}{3} \text{ Vol.}$$

betragen hatte.

Demgemäss wird man je 2 Vol. eines methanhaltigen Gasrestes, unbekümmert um dessen gleichzeitig etwa vorhandenen Wasserstoff- und Stickstoffgehalt vor der Verbrennung 4 Vol. Sauerstoff als solchen oder in Gestalt von 20 Vol. Luft (auf je 1 ccm Gasrest 10 ccm Luft) zuzusetzen haben, ein Minimalbetrag, den man zweckmässig etwas zu überschreiten pflegt.

Ausser Wasserstoff und Methan kann man wohl auch andere brennbare Gase auf dem Wege der Verbrennung bestimmen, wobei man die im Anhange (Tab. 5) angegebenen Contractionsverhältnisse zu Grunde legt. Man pflegt jedoch, soweit für solche Gase Absorptionsmittel existiren, der absorptiometrischen Bestimmung derselben den Vorzug zu geben und bedient sich der Verbrennung höchstens zur Ermittelung kleiner, direct nicht messbarer Gehalte unter hinterheriger Wägung oder Titration des entstandenen Verbrennungsproductes.

So, wie sich Wasserstoff durch Sauerstoff verbrennen und bestimmen lässt, kann man umgekehrt den Gehalt eines Gases an Sauerstoff unter Anwendung eines gemessenen, überschüssigen Volumens Wasserstoff zur Verbrennung bringen und aus der eintretenden Contraction seinen Betrag feststellen.

2. Verbrennungsmethoden.

A. Verbrennung durch Explosion.

Die Entzündung eines geeignet abgesperrten explosiblen Gasgemisches durch den elektrischen Funken behufs Bestimmung des einen oder des anderen der an der Verpuffung theilnehmenden Gasbestandtheile aus der dabei eintretenden Contraction, ist die älteste aller Gasverbrennungsmethoden und bildet die Grundlage der von A. Volta herrührenden Eudiometrie oder Luftgütemessung, welche letztere bekanntlich auf der Verpuffung eines gemessenen Luftvolumens mit einem ebenfalls gemessenen, überschüssigen Volumen Wasserstoff in einer durch Quecksilber gesperrten Messröhre, dem sogenannten Eudiometer, und Bestimmung der hierbei stattfindenden Volumenverminderung be-

ruht. Es hat diese Methode später allgemeinsten Eingang in die exacte Gasanalyse[1]) gefunden, ist zu grosser Vollkommenheit entwickelt worden und dient jetzt nicht allein zur Bestimmung des Wasserstoffs, sondern auch zu derjenigen des schwerer verbrennlichen Methans.

Die Verpuffungsmethode besticht zunächst durch ihre unbestreitbare Eleganz, aber sie ist nicht frei von Mängeln. Abgesehen davon, dass nicht jedes Gasgemisch ohne Weiteres der Verpuffung fähig ist, vielmehr erst durch Zusatz von elektrolytisch entwickeltem Knallgas oder, bei Gegenwart von Sauerstoffüberschuss, durch Hinzufügung von reinem Wasserstoff explodirbar gemacht werden muss, ist auch die Mitverbrennung von etwas Stickstoff durchaus nicht immer mit Sicherheit zu vermeiden. Nach Armand Gautier[2]) verläuft diese aber keineswegs constant, sondern sie wechselt ihrem Betrage nach mit den Verhältnissen. Ausserdem aber erfordert die Verpuffungsmethode die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit und dieser Umstand, sowie die Umfänglichkeit des zu ihrer Handhabung erforderlichen Apparates mit seinem Zubehör an galvanischer Batterie, Knallgasentwickeler und Inductor lässt sie für die Ausführung technischer Gasuntersuchungen im Allgemeinen nicht recht geeignet erscheinen. So ist es gekommen, dass ein von H. Seger[3]) angegebenes Eudiometer mit Wassersperrung und Kautschukverschluss sich nicht einzubürgern vermocht hat und dass Walther Hempel[4]), welcher früher bestrebt gewesen war, der Verpuffungsmethode durch Anwendung einer mit Kalilauge gefüllten und mit Elektroden zur Knallgasentwickelung versehenen Explosionspipette eine für technische Zwecke geeignete Gestaltung zu geben, von der Benutzung dieses Apparates wieder abgegangen ist. Das Gleiche steht aber von der Vereinigung der Verpuffungsvorrichtung mit dem Orsat'schen Apparate zu erwarten, wie sie von Wilh. Thörner[5]) in bester Absicht vorgeschlagen worden ist.

---

[1]) Vergl. R. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig 1877, und Walther Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 114.

[2]) Armand Gautier, Chem. Ztg., 1900, S. 586.

[3]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 25 und 26.

[4]) Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 156.

[5]) Wilh. Thörner, Chem. Ztg., 1891, S. 763.

Die Bestimmung von brennbaren Gasen, insbesondere diejenige des Wasserstoffs, auf dem Wege der Verbrennung durch Verpuffung kann sich indessen auch unter sonst geeigneten Verhältnissen nach Handhabung wie Erfolg zu einer im Allgemeinen befriedigenden gestalten und das ist der Fall, wenn man sich der neuerdings von Walther Hempel[1]) construirten Explosionspipette mit Quecksilberfüllung bedient.

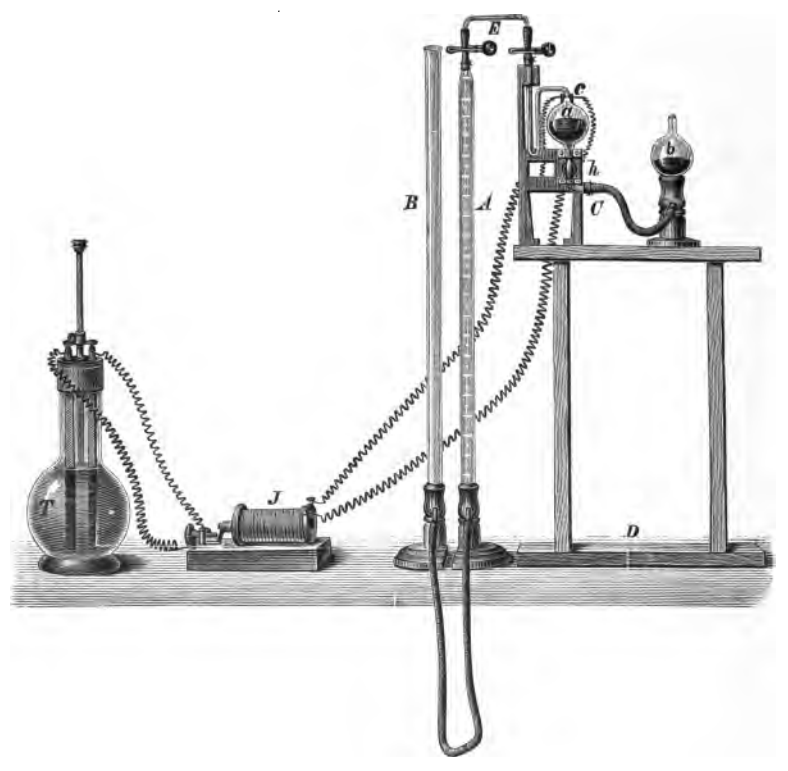


Fig. 75.

Anordnung. Die Explosionspipette *C* (Fig. 75) besteht aus zwei starkwandigen tubulirten Glaskugeln, welche auf geeignete Stative aufgesetzt und in ihren unteren Mündungen durch einen übersponnenen Gummmischlauch miteinander verbunden sind. Die Explosionskugel *a* mündet, wie die Kugel einer gewöhnlichen Gaspipette, oben in eine heberartig abgebogene, durch Quetschhahn oder Glasstab verschliessbare Capillare,

---

[1]) Walther Hempel, Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 114.

während sie unten ihren Abschluss durch den Glashahn *h* erhält, der seinerseits wieder durch den erwähnten Gummischlauch mit der Niveaukugel *b* in Verbindung steht. Bei *c* sind zwei dünne Platindrähte in die Verjüngung der Explosionskugel *a* eingeschmolzen; dieselben stehen innen etwa 2 mm weit voneinander ab, so dass man den Inductionsfunken zwischen ihnen überspringen lassen kann. Zu diesem Zwecke sind die äusseren, zu Oesen umgebogenen und am Stative in geeigneter Weise befestigten Enden dieser Platindrähte durch übersponnene Kupferdrahtspiralen mit dem Inductionsapparate *J* verbunden, dem seinerseits wieder der erforderliche Strom durch das Tauchelement *T* oder eine andere geeignete Stromquelle zugeführt wird. Die beiden Kugeln der Explosionspipette sind reichlich zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt; hebt man die Niveaukugel *b*, während man den Hahn *h* öffnet, so füllt sich die Explosionskugel *a* bis an das Capillarrohr mit Quecksilber und kann auch, wenn man den Hahn *h* wieder schliesst, dauernd damit gefüllt erhalten werden.

Handhabung. Man bringt im Messrohr *A* einer Hempelschen Gasbürette ein geeignetes Volumen des zu verbrennenden Gases zunächst zur ungefähren Abmessung, stellt sodann die Niveauröhre *B* auf den Fussboden, lässt das Sperrwasser zwei Minuten lang zusammenfliessen und nimmt nun erst die eigentliche Messung vor. Sodann giebt man der Niveauröhre *B* abermals Tiefstellung und öffnet den Quetschhahn der Messröhre *A* solange bis das Sperrwasser bis annähernd auf die unterste Marke gesunken und ein entsprechendes Volumen Luft in die Bürette getreten ist. Nun wartet man wieder zwei Minuten und ermittelt durch Ablesung das Volumen des Gas-Luftgemenges.

Um der Einhaltung des richtigen Verhältnisses zwischen brennbarem Gas und Luft sicher zu sein, hat man sich stets den Verbrennungsvorgang zu vergegenwärtigen. 2 Vol. Wasserstoff erfordern zur Verbrennung 5 Vol. Luft, was zusammen 7 Vol. giebt. Rechnet man dies auf den Fassungsraum der Bürette von 100 ccm um, so findet man, dass man bei der Verbrennung von Wasserstoff nicht mehr als

$$7 : 2 = 100 : x$$
$$x = 28{,}57 \text{ ccm}$$

des brennbaren Gases in die Bürette füllen darf, wenn deren übriger Raum zur Aufnahme des zur Verbrennung erforderlichen

Luftvolumens von 100,00 — 28,57 = 71,43 ccm ausreichen soll. In Wirklichkeit wird man nie bis zu dieser Maximalgrenze gehen, sondern sich mit der Einfüllung von etwa 25 ccm brennbaren Gases begnügen.

Gilt es dagegen, Methan oder ein Methan enthaltendes Gasgemisch zu verbrennen, so hat man sich daran zu erinnern, dass 2 Vol. Methan 20 Vol. Luft zur Verbrennung erfordern, was zusammen 22 Vol. beträgt. Mithin würden auf eine Bürettenfüllung von 100 ccm nicht mehr als

$$22 : 2 = 100 : x$$
$$x = 9{,}09 \text{ ccm}$$

brennbaren Gases angewendet werden dürfen.

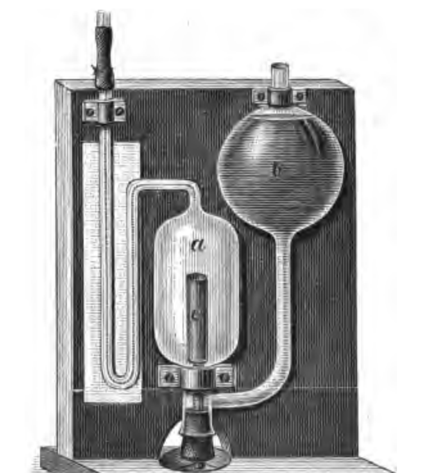


Fig. 76.

Ist der durch Verpuffung zu untersuchende Gasrest so arm an brennbarem Gase und so reich an Stickstoff, dass er im Gemenge mit Luft nicht zu explodiren vermöchte, so muss man ihm einen ausreichenden Betrag leichtverbrennlichen Gases in Gestalt von reinem Wasserstoff zusetzen. Um solchen Wasserstoff stets im Vorrath zur Hand zu haben, bedient man sich der Walther Hempel'schen einfachen Wasserstoffpipette. Dieselbe besteht (Fig. 76) aus einer Absorptionspipette für feste und flüssige Reagentien (S. 112), in deren tubulirten Theil *a* von unten ein durchbohrter, auf einem Glasstabe aufsitzender und solchergestalt vom Verschlussstopfen getragener Zinkcylinder *c* eingeführt worden ist. Die Kugel *b* dagegen enthält verdünnte Schwefelsäure. Oeffnet man nach Verdrängung aller Luft aus dem Apparate den Verschluss der Capillare, so tritt Wasserstoff aus, den man in bekannter Weise in die Messröhre der Gasbürette überführen und dem darin enthaltenen Gasgemenge in geeignetem Betrage zufügen kann. Schliesst man hierauf die Pipette wieder, so ergänzt sich deren Gasfüllung von selbst und die zum Zinkcylinder getretene Säure wird in die Kugel *b* zurückgedrängt.

Etwas andere Construction hat Walther Hempel's zusammengesetzte Wasserstoffpipette (Fig. 77). Bei ihr sind an die Stelle des cylindrischen Entwickelungsgefässes zwei Kugeln a und a_1 getreten, die unter sich in Verbindung stehen und in deren untere Tubulatur bei e ein durch Kautschuk gedichteter Glasstab eingeschoben werden kann, nachdem man vorher a mit reinem, zweckmässig mit Platinblechschnitzeln gemengtem Zink gefüllt hatte. Die Kugel b dient zur Aufnahme der zur Entwickelung des Gases erforderlichen, etwa zehnfach verdünnten Schwefelsäure. Diese führt man mit Hilfe eines langen Trichterrohres durch die Capillare ein, wobei sich die Kugel b und c gleich mit Wasserstoff füllen. Zuletzt giesst man in d etwas Quecksilber, doch genügt für gewöhnlich auch schon Absperrung durch Wasser. Das in derartigen Wasserstoffpipetten entwickelte Gas ist niemals ganz rein und pflegt namentlich einen kleinen Betrag an Luft zurückzuhalten, die jedoch ohne Einfluss auf seine Verwendbarkeit ist.

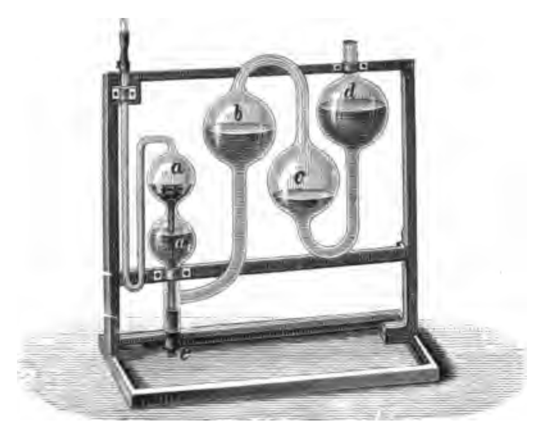


Fig. 77.

Wenn das Gemenge des brennbaren Gases mit Luft, erforderlichenfalls unter Zugabe eines natürlich ebenfalls zu messenden Volumens Wasserstoff, hergestellt ist, so kann man zur Verpuffung schreiten. Man stellt die Explosionspipette C auf die Holzbank D, füllt ihre Kugel a durch Heben der Kugel b mit Quecksilber und schliesst den Hahn h. Sodann verbindet man das capillare Ausgangsrohr der Explosionspipette durch Einschaltung der Capillare E mit der Messröhre A der Gasbürette, öffnet den Hahn h und füllt durch Heben der Niveauröhre B bei geöffneten Quetschhähnen das Gasgemenge in die Explosionskugel a über, worauf der frühere Abschluss wieder hergestellt wird. Bevor man den Glashahn h schliesst, empfiehlt es sich, das explosible Gasgemenge durch entsprechendes Senken

der Kugel *b* zu verdünnen; ist das Gasgemenge nicht sehr explosiv oder ist sein Volumen kein grosses, so kann man genannten Hahn wohl auch offen lassen. Man setzt nun das Tauchelement *T* in Wirksamkeit, schliesst den Strom und sieht im Augenblick die von Feuererscheinung, Erschütterung und Behauchung des Quecksilbers begleitete Explosion eintreten. Der Gasinhalt der Kugel *a* wird sodann in die Gasbürette *A* zurückgefüllt und nach dem Zusammenlaufen des Sperrwassers die eingetretene Contraction abgelesen.

Anwendung:

1. Bestimmung des Wasserstoffs bei Abwesenheit anderer Gase. Man füllt, um sich mit der Handhabung der Methode vertraut zu machen, aus einer Wasserstoffpipette 20 bis 25 ccm Wasserstoff in die Messröhre einer Gasbürette über, ergänzt deren Gasfüllung durch Zulassung von Luft auf nahezu 100 ccm, notirt nach jedesmaliger sorgfältiger Ablesung beide Beträge, füllt das Gasgemenge in die Explosionspipette über, bewirkt durch Schliessung des Stromes die Verpuffung, bringt das Gas in die Bürette zurück und bestimmt durch erneute Ablesung die eingetretene Contraction.

Beispiel:

Angewendeter Wasserstoff	20,4	ccm,
Wasserstoff + Luft	96,2	„
hiernach Luft	75,8	„
darin Sauerstoff	15,2	„
theoretisch erforderlicher Sauerstoff	10,2	„
angewendeter Sauerstoffüberschuss	5,0	„
Gasvolumen nach der Explosion	65,9	„
Contraction (96,2 — 65,9 =)	30,3	„

Gefunden:

$$\frac{30,3 : 2}{3} = 20,20 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

2. Bestimmung des Wasserstoffs bei Gegenwart anderer Gase, aber Abwesenheit von Methan, z. B. im nichtcarburirten Wassergas. Man entfernt und bestimmt zunächst auf dem Wege der Absorption der Reihe nach Kohlensäure und Kohlenoxyd (vergl. S. 119), mischt einen gemessenen Theil des verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasrestes mit mindestens seinem $2^1/_2$ fachen Volumen Luft, führt das vorher ebenfalls gemessene Gasgemenge in die Explosionspipette über, bewirkt die Verpuffung durch den Inductionsfunken und misst den ver-

bliebenen, nicht brennbaren Theil des Gases in der Gasbürette zurück.

Beispiel:

Untersuchung von Wassergas.

Angewendetes Gasvolumen 99,8 ccm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge	95,7 ccm,		
Volumenabnahme	4,1	„	= 4,12 Vol.-Proc. Kohlensäure,
nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	56,0	„	
Volumenabnahme	39,7	„	= 39,78 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.
Nichtabsorbirbarer Gasrest	56,0		

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Da das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasrestes zu gross ist, um bei dem beschränkten Fassungsraum der Bürette die Zumischung einer zur Verbrennung des Wasserstoffs ausreichenden Menge Luft zu gestatten, so wird für die Fortsetzung der Analyse nur ein Theil desselben verwendet.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 43,13 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen)	24,2 ccm,		
Gas + Luft	98,3	„	
hiernach Luft	74,1	„	
darin Sauerstoff	14,8	„	
„ Stickstoff	59,3	„	
Gasvolumen nach der Explosion	65,9	„	
Contraction 98,3 — 65,9 =)	32,4	„	
entsprechend:			
Wasserstoff (aus dem Gase)	21,6	„	= 50,08 Vol.-Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff (aus der Luft)	10,8	„	
Nichtverbrennbarer Gasrest	65,9	„	

C. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt des Gases ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Volumen des nichtabsorbirbaren Gasrestes und dem Volumen des durch Verbrennung darin gefundenen Wasserstoffs.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 43,13 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen, wie bei B)	24,2 ccm,		
darin Wasserstoff	21,6	„	
verbleibt Rest	2,6	„	= 6,02 Vol.-Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	4,12	Vol.-Proc.,
Kohlenoxyd	39,78	„ „
Wasserstoff	50,08	„ „
Stickstoff	6,02	„ „
	100,00.	

3. Bestimmung von Wasserstoff und Methan nebeneinander, z. B. in Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), Generatorgas, Kokereigas u. dergl. Man entfernt und bestimmt, sofern solche vorhanden sind, zunächst die absorbirbaren Bestandtheile in der S. 119 angegebenen Reihenfolge, führt von dem verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasreste, je nachdem er vorwiegend Methan oder Wasserstoff enthält, 8—15 ccm in eine Hempel'sche Bürette über, verdünnt ihn nach vorgenommener Messung durch Zulassen von Luft auf nahezu 100 ccm, misst auf's Neue, bringt das Gasgemenge in der Explosionspipette zur Verpuffung und bestimmt nach dem Zurückfüllen in die Bürette die eingetretene Contraction. Sodann entzieht man dem Gase in der Kalipipette die bei der Verbrennung des Methans entstandene Kohlensäure und ermittelt die dadurch herbeigeführte Volumenverminderung. Aus letzterer ergiebt sich zunächst das Volumen des vorhanden gewesenen Methans; durch Verdoppelung desselben erfährt man den Betrag der durch die Verbrennung des Methans herbeigeführten Contraction und durch Abzug dieser von der Gesammtcontraction wieder die auf die Verbrennung des Wasserstoffs entfallende Contraction. Letztere ist, um den Wasserstoffgehalt zu finden, mit $^2/_3$ zu multipliciren.

Um sicher zu sein, die Verbrennung unter Anwendung einer ausreichenden Luftmenge vorgenommen zu haben, unterwirft man das zuletzt übrig bleibende Gas in einer Absorptionspipette der Behandlung mit Phosphor oder Pyrogallussäure, wobei es durch Abgabe von übriggebliebenem Sauerstoff stets eine Volumenverminderung erleiden muss.

Im vorliegenden Falle werden Wasserstoff und Methan durch gemeinsame Verbrennung bestimmt. Empfehlenswerth ist es, beim gleichzeitigen Vorhandensein dieser beiden Gase, sich nicht der Explosionsmethode, sondern der unten unter *B* und *C* beschriebenen Methoden zu bedienen, welche deren gesonderte Verbrennung gestatten.

Beispiel:

Untersuchung von Steinkohlengas.

Angewendetes Gasvolumen 99,7 ccm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge 95,9 ccm,
Volumenabnahme 3,8 „ = 3,81 Vol.-Proc. Kohlensäure,

nach Absorption mit rauchender Schwefelsäure und Beseitigung des Säuredampfes in der Kalipipette	91,2 ccm,	
Volumenabnahme	4,7 „	= 4,71 Vol.-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe,
nach Absorption mit alkalischer Pyrogallussäure	90,6 „	
Volumenabnahme	0,6 „	= 0,60 Vol.-Proc. Sauerstoff,
nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	80,7 „	
Volumenabnahme	9,9 „	= 9,93 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.
Nichtabsorbirbarer Gasrest	80,7 „	

B. Bestimmung von Wasserstoff und Methan.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 15,07 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen)	12,2 ccm,	
Gas + Luft	99,0 „	
hiernach Luft	86,8 „	
darin Sauerstoff	17,4 „	
„ Stickstoff	69,4 „	
Gasvolumen nach der Explosion	79,0 „	
Gesammt-Contraction, entstanden durch Verbrennung von Methan und Wasserstoff (99,0 — 79,0 =)	20,0 „	
nach Absorption mit Kalilauge	74,4 „	
Volumenabnahme (CO_2)	4,6 „	= 4,6 ccm CH_4 } = 30,52 Vol.-Proc. Methan,
Contraction, entstanden durch Verbrennung des Methans (4,6 . 2 =)	9,2 „	$= \frac{9,2}{2} = 4,6$ ccm CH_4 }
Contraction, entstanden durch Verbrennung des Wasserstoffs (20,0 — 9,2 =)	10,8 „	$= \frac{10,8 \cdot 2}{3} = 7,2$ ccm H = 47,78 Vol.-Proc. Wasserstoff.

C. Bestimmung des Stickstoffs.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 15,07 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen, wie bei B)		12,2 ccm,	
Darin enthalten:			
Methan	4,6 ccm,		
Wasserstoff	7,2 „		
zusammen		11,8 „	
Verbleibt Rest		0,4 „	= 2,65 Vol.-Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	3,81 Vol.-Proc.,
schwere Kohlenwasserstoffe . .	4,71 „ „
zu übertragen:	8,52 Vol.-Proc.

	Uebertrag:	8,52 Vol.-Proc.
Sauerstoff		0,60 „ „
Kohlenoxyd		9,93 „ „
Methan		30,52 „ „
Wasserstoff		47,78 „ „
Stickstoff		2,65 „ „
		100,00.

4. Bestimmung des Methans bei Abwesenheit von Wasserstoff, z. B. in schlagenden Wettern.

Um ein Gemenge von Methan und Luft durch den Inductionsfunken zur Verpuffung zu bringen, muss ihm aus einer Wasserstoffpipette ein gemessenes Volumen reiner Wasserstoff, bei etwaigem Sauerstoffmangel auch noch ein weiteres, ebenfalls zu messendes Quantum Luft zugesetzt werden, worauf man es in die Explosionspipette überführt und den Strom schliesst. Nach erfolgter Verpuffung lässt man das Gas zunächst in die Gasbürette zurücktreten, misst sein Volumen und bewirkt schliesslich in der Kalipipette die Absorption der gebildeten Kohlensäure, deren Volumen demjenigen des vorhanden gewesenen Methans gleich ist. Den Methangehalt aus der beobachteten Contraction zu berechnen, ist minder rathsam, weil der einer Wasserstoffpipette entnommene Wasserstoff niemals ganz rein ist.

Beispiel:

Bestimmung des Methangehaltes von schlagenden Wettern.

Angewendetes Gasvolumen	85,1	ccm,
Gas + Wasserstoff	95,4	„
hiernach Wasserstoff	10,3	„
Gasvolumen nach der Explosion	70,5	„
nach Absorption mit Kalilauge	65,7	„
Volumenabnahme (CO_2)	4,8	„

Gefunden:

4,8 ccm = 5,63 Vol.-Proc. Methan.

B. Verbrennung unter Vermittelung von schwacherhitztem Palladium.

Mehrere Metalle der Platingruppe, wie Platin, Iridium und ganz besonders Palladium, besitzen die Fähigkeit, die Verbrennung mehrerer Gase durch Sauerstoff schon bei einer unterhalb deren Entflammungspunkt liegenden Temperatur herbeizuführen und zwar äussert sich dieselbe in um so höherem Grade, in je feinerer Zertheilung jene Metalle zur Anwendung kommen, je grösser also die Oberfläche ist, die sie dem Gase darbieten. Besonders

leicht und vollständig gelangt der Wasserstoff zur Verbrennung, wenn man ihn im Gemenge mit einem ausreichenden Volumen Luft über schwach erhitztes, feinvertheiltes Palladium führt, etwas schwieriger, aber noch immer mühelos, lassen sich unter solchen Verhältnissen Kohlenoxyd, Aethylen, Benzol verbrennen, während Methan, dessen Entzündungstemperatur sehr hoch (bei etwa 790°) liegt, unverändert bleibt, sobald die Temperatursteigerung nur in den nöthigen Schranken gehalten wird. Es ergiebt sich hieraus die Möglichkeit der Bestimmung leichtverbrennlicher Gase neben dem schwerverbrennlichen Methan, eine Trennung derselben auf dem Wege der fractionirten Verbrennung und es ist diese von besonderer praktischer Bedeutung für die Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan, weil diese beiden Gase es sind, welche die brennbaren Bestandtheile des bei der absorptiometrischen Analyse von Gasgemengen übrig bleibenden Gasrestes bilden.

Die fractionirte Verbrennung wurde zuerst von W. Henry[1]) angewendet, der sich dabei des auf 177° erhitzten schwammigen Platins bediente; H. Bunte[2]) bewirkte dieselbe durch Ueberleiten des Gases über schwacherhitzten Palladiumdraht, Walther Hempel[3]) verwendete an dessen Stelle oberflächlich oxydirten Palladiumschwamm, den er bei etwa 100° auf das verbrennliche Gasgemisch einwirken liess, und verwerthete später[4]) auch das Vermögen des feinzertheilten Palladiums, den Wasserstoff durch Occlusion festzuhalten, zu einer absorptiometrischen Bestimmung desselben in dem solchenfalls nicht mit Luft versetzten Gasgemenge, während der Verfasser[5]) sich des Palladiumasbestes als Vermittlers für die fractionirte Verbrennung bediente und der von ihm ausgearbeiteten, nachstehend zu beschreibenden Methode noch heute den Vorzug giebt.

Anordnung. Der ganze, höchst einfache Verbrennungsapparat besteht aus einem kurzen, beiderseitig rechtwinkelig abgebogenen gläsernen Capillarrohr, in welches ein Faden von

---

[1]) W. Henry, Annals of Philosophy, Bd. 25, S. 428.

[2]) H. Bunte, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, Bd. 11, S. 1123.

[3]) Walther Hempel, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 12, S. 1006.

[4]) Walther Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 159.

[5]) Cl. Winkler, Anleit. z. chem. Unters. der Industrie-Gase, 2. Abth., S. 257.

mit fein zertheiltem Palladium imprägnirtem Asbest locker eingeschoben worden ist, so dass er den Durchfluss eines Gasstromes nur wenig zu behindern vermag.

Die Darstellung des Palladiumasbestes erfolgt in nachstehender Weise: 1 g Palladium löst man in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so dass die anhaftende freie Salzsäure mit möglichster Vollkommenheit entfernt wird, und löst das erhaltene Palladiumchlorür in möglichst wenig Wasser auf. Zu dieser concentrirten Lösung setzt man einige Cubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung von ameisensaurem Natrium und soviel kohlensaures Natrium, dass die Flüssigkeit stark alkalische Reaction annimmt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth, der, wenn man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt, sich dabei in eine dickbreiige Masse verwandelnd. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. Um dasselbe zum Festhaften zu bringen, muss der präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter bringen und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen befreien kann, ohne dass deshalb ein Palladiumverlust einträte. Nach erfolgtem Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig zum Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, vermag in völlig trockenem Zustande Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen, wird aber des sicheren Erfolges halber immer in erhitztem Zustande angewendet. Nach gleichem Verfahren stellt man den für andere Zwecke erforderlichen Platinasbest (S. 146) dar, doch genügt es, diesem einen Platingehalt von 10—25 Proc. zu geben.

Zur Anfertigung der Verbrennungscapillaren verwendet man gläsernes Capillarrohr von ohngefähr 1 mm innerer und 6 mm äusserer Weite, welches man in Stücke von 16—18 cm Länge schneidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen ihrer Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man dies in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm neben- und anein-

ander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne es zu biegen oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hilfe der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des Wasserfadens das Asbestschnürchen bis in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt man diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die beiden Rohrenden auf je 3,5—4 cm Länge rechtwinkelig ab und rundet die Schnittflächen vor der Lampe.

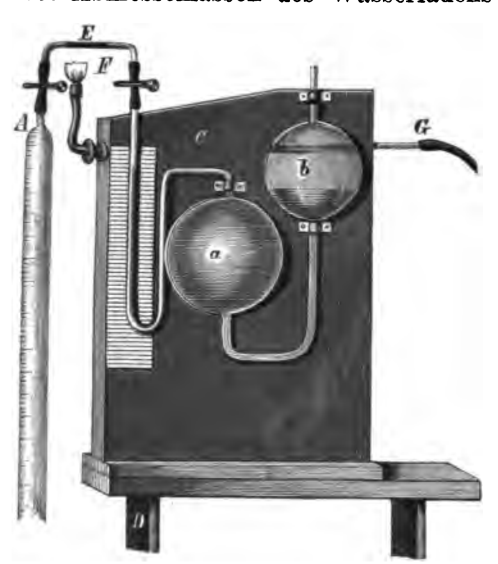


Fig. 78.

Als Messapparat dient (Fig. 78) eine Hempel'sche Bürette *A* mit zugehöriger einfacher Absorptionspipette *C*. Letztere ist mit Wasser gefüllt und trägt, an die Rückwand ihres Holzstativs befestigt, aber nach verschiedenen Richtungen hin dreh- und verschiebbar, das in einem kleinen Specksteinbrenner auslaufende Messingrohr *G*, welches durch einen Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden wird und zur Erzeugung einer kleinen Gasflamme *F* dient. Durch diese lässt sich die zwischen *A* und *C* befindliche Verbrennungscapillare *E* nach Belieben erhitzen; will man die Erhitzung unterbrechen, so braucht man, ohne die Flamme auszulöschen, das Rohr *G* nur etwas nach rückwärts zu drehen.

Handhabung. Man ermittelt durch Ablesung das Volumen des bereits in der Bürette *A* befindlichen brennbaren Gases, welches im günstigsten Falle nicht mehr als 25 ccm betragen darf, setzt die Niveauröhre auf den Zimmerboden und lässt durch

Oeffnen des Quetschhahnes soviel Luft zutreten, dass das Gesammtvolumen des abgesperrten Gasgemisches nahezu, aber nicht ganz, 100 ccm beträgt. Nach dem Zusammenlaufen des Sperrwassers bringt man es sorgfältig zur Messung. Hierauf schaltet man zwischen die Messröhre *A* und die Pipette *C* die Verbrennungscapillare *E* ein und erhitzt diese etwa 1—2 Min. lang mit Hilfe der kleinen Gasflamme *F*. Die Erhitzung braucht nur eine gelinde zu sein und darf keinesfalls bis zum sichtbaren Glühen oder gar bis zum Erweichen des Glasrohres steigen. Nun kann die Verbrennung beginnen. Man giebt der Niveauröhre erhöhte Stellung, öffnet die Quetschhähne und führt das Gasgemenge in langsamem Strome durch den erhitzten Palladiumasbest in die Pipette *C* über. Das dem Gasstrome entgegengerichtete Ende des Asbestschnürchens geräth hierbei in deutliches Glühen, und dieses Glühen macht sich häufig auch wieder bemerklich, wenn man die Gasprobe auf gleichem Wege in die Messröhre zurücktransportirt. Während der ganzen Operation wird das Gasflämmchen unter der Capillare belassen, im Uebrigen hat man nur darauf zu achten, dass der Durchgang des Gases nicht zu schnell erfolgt und keine Wassertröpfchen in den erhitzten Theil der Capillare gelangen, weil diese dann springen könnte. In der Regel ist bei leicht verbrennbaren Gasen die Verbrennung nach zweimaligem Hin- und Hergange der Gasprobe beendet, jedenfalls aber muss man sich davon überzeugen, ob bei nochmaliger Ueberfüllung derselben auch wirklich keine Volumenabnahme mehr eintritt. Der zuletzt verbliebene Gasrest wird gemessen und auf solche Weise die stattgehabte Contraction ermittelt. Aus ihr lässt sich entweder direct oder nach vorgenommener Entfernung der durch die Verbrennung etwa entstandenen Kohlensäure und Bestimmung der dadurch herbeigeführten Volumenabnahme die Menge des zur Verbrennung gelangten Gases berechnen.

Am leichtesten und schnellsten lässt sich auf diese Weise die Verbrennung des Wasserstoffs herbeiführen, etwas weniger leicht, aber noch immer sehr bequem, erfolgt die Verbrennung des Kohlenoxydgases, langsam und nur bei verstärkter Hitze diejenige des Aethylens, Acetylens und Benzols, gar nicht diejenige des Methans. Selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses leicht verbrennlicher Gasarten hat sich die Mitverbrennung von Methan als eine zweifelhafte, mindestens ganz

geringfügige, erwiesen. Der Eintritt einer Explosion ist nie beobachtet worden.

Anwendung:

1. Bestimmung des Wasserstoffs bei Abwesenheit anderer Gase. Um sich mit der Handhabung der Methode vertraut zu machen, fülle man aus einer Wasserstoffpipette (S. 158) 20 bis 25 ccm Wasserstoff in die Messröhre, ergänze deren Gasfüllung durch Zulassen von Luft bis auf nahezu 100 ccm und notire nach jedesmaliger sorgfältiger Ablesung beide Beträge. Hierauf führe man die Verbrennung, wie beschrieben, aus und ermittele durch abermalige Ablesung die eingetretene Volumenabnahme. Da das angewendete Wasserstoffgas etwas Luft zu enthalten pflegt, so wird das Ergebniss meist um ein Geringes zu niedrig ausfallen.

Beispiel:

Angewendeter Wasserstoff . . .	22,8	ccm,
Wasserstoff + Luft	98,0	„
hiernach Luft	75,2	„
darin Sauerstoff	15,0	„
theoretisch erforderlicher Sauerstoff	11,4	„
angewendeter Sauerstoffüberschuss	3,6	„
Gasvolumen nach der Verbrennung	64,0	„
Contraction (98,0 — 64,0 =) . . .	34,0	„

Gefunden:

$$\frac{34{,}0 \cdot 2}{3} = 22{,}66 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

2. Bestimmung des Wasserstoffs bei Gegenwart anderer Gase, z. B. im Wassergas, Heizgas, Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), Generatorgas, Kokereigas u. a. m.

Man entfernt und bestimmt zunächst auf dem Wege der Absorption, soweit dieselben vorhanden, der Reihe nach Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd (vergl. S. 119), mischt das hierbei übrig bleibende Gas oder einen gemessenen Theil desselben mit einem zur Verbrennung des darin enthaltenen Wasserstoffs sicher ausreichenden Volumen Luft und führt das Gemenge über erhitzten Palladiumasbest. In dem jetzt verbleibenden Gasreste können, als dem Untersuchungsobjecte angehörig, nur noch Methan und Stickstoff auftreten, verdünnt durch die ihrer Menge nach bekannten Restbestandtheile der zugesetzten Luft, Stickstoff und Sauerstoff. Das darin

enthaltene Methan bestimmt man gesondert nach einer der unter *C* (S. 172) beschriebenen Methoden durch Verbrennung unter Vermittelung von glühendem Platin, der Stickstoffgehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Beispiel:

Untersuchung eines methanfreien, stickstoffreichen Heizgases, erhalten beim Betriebe von Koksgeneratoren mit Luft und Wasserdampf.

Angewendetes Gasvolumen 99,7 ccm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge	87,5 ccm,	
Volumenabnahme	12,2 „	= 12,24 Vol.-Proc. Kohlensäure,
nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	70,0 „	
Volumenabnahme	17,5 „	= 17,57 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.
Nichtabsorbirbarer Gasrest	70,0 „	

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Zur Verbrennung verwendet nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 72,92 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen)	51,2 ccm,	
Gas + Luft	98,3 „	
hiernach Luft	47,1 „	
darin Sauerstoff	9,4 „	
„ Stickstoff	37,7 „	
Gasvolumen nach der Verbrennung	82,4 „	
Contraction (98,3 — 82,4 =)	15,9 „	
entsprechend:		
Wasserstoff (aus dem Gase)	10,6 „	= 14,53 Vol.-Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff (aus der Luft)	5,3 „ .	
Nichtverbrennbarer Gasrest	82,4 „	

C. Bestimmung des Stickstoffs.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 72,92 ccm vom ursprünglichen Gasvolumen, wie bei B)	51,2 ccm,	
darin Wasserstoff	10,6 „	
verbleibt Rest	40,6 „	= 55,66 Vol.-Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	12,24 Vol.-Proc.
Kohlenoxyd	17,57 „ „
Wasserstoff	14,53 „ „
Stickstoff	55,66 „ „
	100,00.

3. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft und anderen geeigneten Gasgemengen. Man setzt dem in der Bürette abgemessenen Gase ein dessen Sauerstoffinhalt um mehr als das Doppelte übersteigendes Volumen Wasserstoff zu und bewirkt die Verbrennung in der Capillare. Da hierbei auf je 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserstoff zum Verschwinden gelangen, so ist, wenn man den Sauerstoffgehalt ermitteln will, die beobachtete Contraction mit $^1/_3$ zu multipliciren.

Beispiel:

Angewendete Luft	66.7	ccm.
Luft + Wasserstoff	99.2	„
hiernach zugesetzter Wasserstoff . .	32.5	„
theoretisch erforderlicher Wasserstoff	27.6	„
angewendeter Wasserstoffüberschuss	4.9	„
Gasvolumen nach der Verbrennung	57.8	„
Contraction	41.4	„

Gefunden:

$$\frac{41.4}{3} = 13{,}8 \text{ ccm} = 20.69 \text{ Vol.-Proc. Sauerstoff.}$$

4. Bestimmung des Kohlenoxyds in Rauchgasen, Hochofengasen, Brandwettern u. a. m. Man bestimmt zunächst die vorhandene Kohlensäure absorptiometrisch, setzt dem unabsorbirbaren Gasreste oder einem gemessenen Theil desselben ein bestimmtes, überschüssiges Volumen Luft zu und bewirkt die Verbrennung in der Capillare. Sie erfolgt nach dem Vorgange

$$CO + O \quad = CO_2$$
$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.};$$

demnach muss das Volumen der zugesetzten Luft mindestens das $2^1/_2$fache von demjenigen des Kohlenoxyds betragen. Die nach der Verbrennung eingetretene Contraction ist mit 2 zu multipliciren; genauer wird jedoch das Volumen des vorhanden gewesenen Kohlenoxyds gefunden, wenn man die aus seiner Verbrennung hervorgegangene Kohlensäure in der Kalipipette zur Absorption bringt und darauf die gesammte Volumenabnahme mit $^2/_3$ multiplicirt.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure unter Vermittelung von Palladium- oder unter Umständen auch Platinasbest gewährt insbesondere dann Vortheil, wenn es sich um Bestimmung relativ kleiner Kohlenoxydbeträge handelt, wie solche in der Zimmerluft oder, nicht selten bei gleichzeitiger Gegen-

wart von Methan, in den Brandwettern der Steinkohlengruben aufzutreten vermögen. Die gebildete Kohlensäure kann jedoch dann nicht auf gasvolumetrischem, sondern sie muss auf titrimetrischem Wege bestimmt werden. Man bedient sich dabei des zur Gasverbrennung unter Vermittelung von erhitztem Kupferoxyd dienenden, unter *D* beschriebenen Apparates (s. u.), wendet aber an Stelle des mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsrohres ein gleichgrosses, mit Platinasbest oder besser Palladiumasbest gefülltes und bis zum kaum beginnenden Glühen erhitztes Rohr an, in welchem sich nur die Verbrennung des Kohlenoxyds, nicht aber diejenige des Methans vollzieht. Die entstandene Kohlensäure wird in titrirtem Barytwasser aufgefangen und dessen Ueberschuss mit Normal-Oxalsäure zurückgemessen. Nach dieser Behandlung kann etwa vorhandenes und unverändert im Gase verbliebenes Methan durch Verbrennung mit glühendem Kupferoxyd bestimmt werden.

Es ist selbstverständlich, dass dieses Verfahren nur dann richtige Ergebnisse liefert, wenn das untersuchte Gas wirklich keine anderen verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen als Kohlenoxyd und Methan enthält, also auch frei von organischem Staub und brenzlichen Producten ist, weil diese ebenfalls der Verbrennung anheimfallen und Kohlensäure liefern würden. Jedenfalls muss in solchem Falle das Gas der Filtration durch Baumwolle und der ohnehin vorgeschriebenen Waschung mit concentrirter Kalilauge unterworfen werden, trotzdem aber darf man niemals unterlassen, sich durch die S. 86 aufgeführte Palladiumreaction von der thatsächlichen Anwesenheit des Kohlenoxydes zu überzeugen.

C. Verbrennung unter Vermittelung von glühendem Platin.

Während Palladium sowohl in compacter, wie namentlich in feinvertheilter Gestalt schon bei gelinder Erhitzung die Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und schweren Kohlenwasserstoffen durch Luft zu vermitteln vermag, ohne dass vorhandenes Methan dabei eine Veränderung erleidet, erfolgt auch die Verbrennung des Methans leicht und ohne Eintritt von Explosion, sobald man es, mit einem ausreichenden Quantum Luft gemischt, bei heller Rothglühhitze in Berührung mit Palladium bringt. Da Palladium jedoch in hoher Temperatur wenig Festigkeit zeigt und namentlich dünne Drähte desselben, wenn

man sie in's Glühen versetzt, leicht abreissen, ausserdem aber im vorliegenden Falle durch das erhitzte Metall hauptsächlich eine Wärmeübertragung an das brennbare Gasgemisch angestrebt wird, so ist es vorzuziehen, sich an Stelle des Palladiums des Platins zu bedienen, welches jenem an Wirksamkeit kaum nachsteht, aber ungleich dauerhafter ist.

a) J. Coquillion's Grisoumeter.

Das Verhalten eines Methan-Luftgemisches, demzufolge dasselbe in Berührung mit glühendem Palladium oder Platin vollkommene, aber explosionslose Verbrennung erleidet, wurde von J. Coquillion[1]) festgestellt. Es bildet die Grundlage der von Demselben herrührenden Methode zur Untersuchung der schlagenden Wetter mit Hilfe des sogenannten Grisoumeters, welche zwar ohne practischen Werth geblieben ist, immerhin aber an dieser Stelle kurze Erwähnung finden möge.



Fig. 79.

Anordnung. Das Grisoumeter (Fig. 79) besteht aus dem Messrohr *A*, welches oben in ein T-Rohr mit zwei Hähnen ausläuft. Es fasst von diesen Hähnen bis zur Nullmarke 25 ccm und ist im unteren cylindrischen Theile mit Cubikcentimeter-Theilung versehen. Sein Ausgangsende steht durch einen Schlauch mit der mit Wasser gefüllten Niveauflasche *F* in Verbindung, durch die es in der beim Orsat'schen Apparate (S. 100) beschriebenen Weise gefüllt und entleert werden kann. Durch seine beiden Hähne lässt sich das Messrohr einestheils mit dem Aufbewahrungsgefässe für die Gasprobe, anderentheils mit dem

[1]) J. Coquillion, Compt. rend., 1877, T. 84, 458.

Verbrennungsgefässe *B* in Communication setzen, welches letztere in *C* seinen hydraulischen Abschluss findet. Will man nach vorgenommener Verbrennung die entstandene Kohlensäure aus dem Gase entfernen und zur Messung bringen, so versieht man den Apparat noch mit dem mit Kalilauge beschickten Absorptionsgefäss *D* und erhält durch diese Abänderung J. Coquillion's Carburometer (Fig. 80). Der den Verschluss des fingerhutförmigen Glasgefässes *B* bildende Kautschukstopfen trägt in seinen Durchbohrungen zwei starke, mit Klemmschrauben versehene Messingstifte, deren innere Enden durch eine Spirale aus dünnem Palladium- oder Platindraht verbunden sind, die sich durch Zuleitung eines genügend starken Stromes in elektrisches Glühen versetzen lässt.

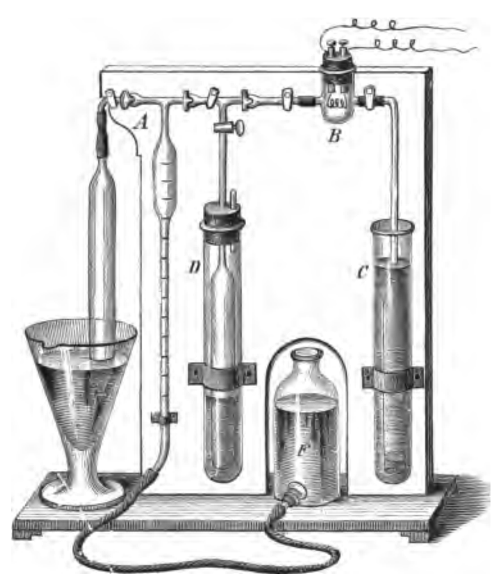


Fig. 80.

Handhabung. Man füllt das Messrohr *A* durch Heben der Niveauflasche *F* mit Wasser, verbindet sein Ausgangsende mit dem die Gasprobe enthaltenden Glascylinder, öffnet dessen untere, in Wasser tauchende Mündung durch Entfernung des Verschlusstsopfens und führt seinen Gasinhalt durch Senken der Niveauflasche *F* bei geöffnetem Hahne in das Messrohr *A* über, dabei in bekannter Weise auf die Nullmarke einstellend. Sodann versetzt man durch Schliessung des Stromes die im Gefässe *B* befindliche Platinspirale in helles Glühen und führt durch wechselweises Heben und Senken der Niveauflasche *F* das Gas wiederholt daran vorüber. Nach erfolgter Abkühlung ermittelt man durch erneute Messung die eingetretene Contraction und durch Halbirung dieser das Volumen des vorhanden gewesenen Methans.

Ist der Methangehalt eines Gases so hoch, dass der vorhandene Sauerstoff nicht zu seiner Verbrennung ausreichen würde,

so muss man vor deren Beginn ein gemessenes Volumen Luft zusetzen.

Anwendung:

Bestimmung des Methans in den schlagenden Wettern der Steinkohlenbergwerke. Verfahren wie vorstehend beschrieben. Die Verbrennung erfolgt leicht und schnell, dagegen nimmt die Abkühlung des Apparates verhältnissmässig lange Zeit in Anspruch und die Richtigkeit der gefundenen Gehalte ist eine nur annähernde. Die für die Wettercontrole in Steinkohlengruben so wichtige Bestimmung kleinerer Methangehalte ist mit Hilfe des Grisoumeters nicht möglich.



Fig. 81.

b) Cl. Winkler's[1]) Apparat zur Methanbestimmung. Der vorstehend beschriebene Apparat ist aus dem Grisoumeter hervorgegangen. In ähnlicher Weise, wie der Verfasser, haben auch A. Schondorff[2]), P. von Mertens[3]), Wilh. Thörner[4]), R. Jeller[5]) das Coquillion'sche Princip der Gasverbrennung unter Vermittelung von elektrisch glühendem Platin zu verwerthen gesucht.

Anordnung. In eine Hempel'sche tubulirte Gaspipette sind (Fig. 81) von unten mittelst doppelt durchbohrten Kautschukstopfens zwei Elektroden aus Messing von 175 mm Länge und 5 mm Dicke, welche nicht lackirt sein dürfen, eingesetzt. Diese tragen am unteren Ende Oeffnungen zur Aufnahme der Leitungsdrähte, am oberen Ende sind sie mit Einschnitten versehen, in welche man mit Hilfe kleiner Schrauben die beiden Enden einer Platinspirale einklemmt; diese Spirale fertigt man, indem man Platindraht von 0,35 mm Stärke in etwa sechs

[1]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1889, S. 286.
[2]) A. Schondorff, Briefl. Mitth. v. 25. März 1888.
[3]) P. von Mertens, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1887, S. 42.
[4]) Wilh. Thörner, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1889, S. 642.
[5]) R. Jeller, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1896, S. 692.

Windungen über eine Stahlnadel von 1,3 mm Stärke wickelt, worauf die etwa centimeterlangen Enden in die erwähnten Schlitze eingesetzt und festgeschraubt werden. Vorher koppelt man die beiden Elektroden durch einen bis etwa zur Mitte darüber geschobenen, doppelt durchbohrten Kork zusammen, der in der Abbildung nicht angegeben ist, und verhindert dadurch die sonst leicht eintretende Verschiebung derselben. Die Einführung der Elektroden in die Pipette erfolgt so weit, dass sie von der oberen Wölbung 2—2,5 cm abstehen. Die Pipette selbst wird hierauf vollkommen mit Wasser gefüllt und während der Aufbewahrung in gewohnter Weise verschlossen gehalten. L. M. Dennis und C. G. Hopkins[1]), ziehen Quecksilbersperrung vor und haben auch der Elektrode eine etwas veränderte Gestaltung gegeben.

Handhabung. Man bringt das von absorptiometrisch bestimmbaren Bestandtheilen und von Wasserstoff befreite Gas, in welchem nur noch Methan und Stickstoff enthalten sein können, in einer Hempel'schen Gasbürette zur Abmessung, fügt ein zu seiner Verbrennung sicher ausreichendes, ebenfalls zu messendes Volumen Luft zu, verbindet durch Einschaltung einer gewöhnlichen Glascapillare die Bürette mit der Verbrennungspipette und schliesst den Strom. Nun lässt man, indem man die Niveauröhre der Gasbürette mit der linken Hand emporhebt und den einen Quetschhahn gänzlich, den anderen aber mit der rechten Hand nach Bedarf öffnet, das Gas langsam in die Pipette übertreten. Sowie dasselbe das in dieser enthaltene Wasser bis zur Blosslegung der Spirale verdrängt hat, geräth diese in helles Glühen und nun muss man einen Augenblick mit dem Zuführen des Gases innehalten und den Rest allmählich nachfüllen, damit sich die Verbrennung — was dann auch wirklich immer der Fall ist — ruhig und gefahrlos vollziehe. Lässt man dagegen das Gas sehr schnell zutreten oder füllt man es zuerst in die Pipette und schliesst dann erst den Strom, so kann es sich ereignen, dass eine Explosion eintritt, welche den Stopfen sammt den Elektroden nach unten, das Sperrwasser aus der seitlichen Kugel der Pipette nach oben herausschleudert.

Die Stärke des Platindrahtes und die Zahl seiner Windungen, also seine Länge, müssen der Stärke des Stromes angepasst sein.

---

[1]) L. M. Dennis u. C. G. Hopkins, Zeitschr. f. anorg. Chem., 1899, Bd. 19, S. 179.

Die oben gemachten Angaben beziehen sich auf einen Strom, wie zwei kleine Grove'sche Elemente ihn liefern. Ist der Draht zu dünn, so schmilzt er ab, ist er zu dick, so wird er nicht heiss genug, doch lassen sich die richtigen Verhältnisse sehr leicht treffen.

Die Verbrennung selbst nimmt nur kurze Zeit in Anspruch und ist in einer Minute sicher beendet. Man unterbricht den Strom, lässt die im oberen Theile ziemlich heiss gewordene Pipette sich etwas abkühlen und füllt endlich das Gas in die Bürette zurück. Man hat es jetzt nur noch in der Kalipipette von Kohlensäure zu befreien und dann zur Messung zu bringen; durch Division der beobachteten Contraction mit 3 erfährt man das Volumen des vorhanden gewesenen Methans.

Anwendung:

Bestimmung des Methans im natürlichen Brenngas (Naturgas) der Erdöldistricte, im Bläsergas der Steinkohlengruben, im Sumpfgas, im Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), Generatorgas u. a. m. Man entfernt und bestimmt auf dem Wege der Absorption, soweit sie vorhanden sind, der Reihe nach Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd (S. 119), ermittelt hierauf unter Verwendung eines gemessenen Theiles des nichtabsorbirbaren Gasrestes unter Zugabe des erforderlichen Luftvolumens den darin enthaltenen Wasserstoff durch Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest (S. 164) und bedient sich des nun übrig bleibenden Gases zur Bestimmung des darin enthaltenen Methans, indem man dasselbe innerhalb der Verbrennungspipette in allmähliche Berührung mit der elektrisch glühenden Platinspirale bringt und nach Absorption der gebildeten Kohlensäure die eingetretene Volumenabnahme misst.

Der im Naturgas nicht selten auftretende Gehalt an anderen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} (Aethan, Propan) möge hier unberücksichtigt bleiben. Es gelangen diese meist ganz untergeordnet vorhandenen Gase in gleicher Weise zur Verbrennung, wie das Methan, wenn auch unter anderen Contractionsverhältnissen.

Beispiel:

Untersuchung von Naturgas.

Angewendetes Gasvolumen 99,8 ccm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge 99,6 ccm,
Volumenabnahme 0,2 „ = 0,20 Vol.-Proc. Kohlensäure,

nach Absorption mit rauchender Schwefelsäure und Beseitigung des Säuredampfes in der Kalipipette	99,3 ccm,	
Volumenabnahme	0,3 „	= 0,30 Vol.-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe,
nach Absorption mit alkalischer Pyrogallussäure	98,8 „	
Volumenabnahme	0,5 „	= 0,50 Vol.-Proc. Sauerstoff,
nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	98,8 „	
Volumenabnahme	0,0 „	= 0,00 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.
Nichtabsorbirbarer Gasrest	98,8 „	

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Da das Naturgas vorwiegend aus Methan besteht und sein Gehalt an Wasserstoff nur wenige Procente zu betragen pflegt, so bedarf es zur Verbrennung dieses Wasserstoffs in der Palladiumasbest-Capillare der Beimengung eines nur geringen Volumens von Luft zu dem verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasrest und man kann diesen deshalb auch seiner Hauptmenge nach zur Wasserstoffbestimmung verwenden.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend $\frac{99,8 \cdot 78,2}{98,8} =$ $= 78,99$ ccm vom ursprünglichen Gasvolumen)	78,2 ccm,	
Gas + Luft	99,2 „	
hiernach Luft	21,0 „	
darin Sauerstoff	4,2 „	
„ Stickstoff	16,8 „	
Gasvolumen nach der Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest	96,5 „	
Contraction (99,2 — 96,5 =)	2,7 „	
entsprechend:		
Wasserstoff aus dem Gase	1,8 „	= 2,28 Vol.-Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff aus der Luft	0,9 „	
Gasrest	96,5 „	

C. Bestimmung des Methans.

Den nach der Verbrennung des Wasserstoffs nach B verbliebenen Gasrest betrachtet man als reines Methan und unterwirft dann einen nicht mehr als 9 ccm betragenden Theil nach Zumischung des zehnfachen Volumens Luft der Verbrennung unter Vermittelung von elektrisch glühendem Platin. Durch Division der dabei eintretenden Contraction mit 2 erfährt man den Methangehalt, doch gelangt man zu richtigerem Ergebniss, wenn man das Gas in der Kalipipette von der entstandenen Kohlensäure befreit und die nun erhaltene Volumenabnahme mit 3 dividirt (S. 153).

Angewendetes, nach A und B behandeltes Gas (entsprechend $\frac{78,99 \cdot 8,8}{96,5} = 7,20$ ccm vom ursprünglichen Gasvolumen)	8,8 ccm,	
Gas + Luft	99,2 „	
hiernach Luft	90,4 „	
darin Sauerstoff	18,1 „	
„ Stickstoff	72,3 „	
Gasvolumen nach der Verbrennung unter Vermittelung von elektrisch glühendem Platin	85,6 „	
Contraction nach der Verbrennung (99,2 — 85,6 =)	13,6 „	
nach Absorption mit Kalilauge	78,8 „	
Volumenabnahme	6,8 „	
Contraction nach der Verbrennung und Absorption der entstandenen Kohlensäure (99,2 — 78,8 =)	20,4 „	
Methan aus dem Gase $\left(\frac{20,4}{3} =\right)$	6,8 „	= 94,44 Vol.-Proc. Methan.
Sauerstoff aus der Luft	13,6 „	

D. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt des Gases ergiebt sich aus dem Restbetrage.

Gefunden:

Kohlensäure	0,20	Vol.-Proc..
schwere Kohlenwasserstoffe .	0,30	„ „
Sauerstoff	0,50	„ „
Wasserstoff	2,28	„ „
Methan	94,44	„ „
Stickstoff	2,28	„ „
	100,00.	

c) Cl. Winkler's Apparat zur Untersuchung methanhaltiger Grubenwetter.

Nicht die chemische Untersuchung von Schlagwettergemischen mit einem bis zur Entzündbarkeit und Explosibilität gesteigerten Methangehalte ist es, deren, wie vielfach angenommen wird, der Steinkohlenbergmann zur Abwehr drohender Gefahr bedarf; sein Absehen muss vielmehr darauf gerichtet sein, der Aufhäufung brennbaren Gases vorzubeugen, noch bevor der Methangehalt der Grubenwetter die untere Explosionsgrenze erreicht hat. Zu dem Ende gilt es, durch die Bestimmung des Methangehaltes sowohl in einzelnen Theilströmen, wie auch im

ausziehenden Hauptwetterstrom, die durchschnittliche Beschaffenheit der Grubenwetter im Zusammenhange mit den Veränderungen, welche Erschliessung und Abbau der Kohlenflötze mit sich bringen, fortlaufend festzustellen. In allen diesen Fällen handelt es sich aber um die Ermittelung verhältnissmässig kleiner Beträge von Methan, wie sie sich auf gewöhnlichem gasvolumetrischen Wege, also z. B. durch Ablesung an einer Gasbürette, mit Genauigkeit gar nicht ermöglichen lässt. Dagegen führt das nachbeschriebene Verfahren bequem und einfach zum Ziele. Es beruht auf der Verbrennung des in einem grösseren Volumen der Grubenwetter enthaltenen Methans unter Vermittelung elektrisch glühenden Platins und der darauffolgenden titrimetrischen Bestimmung der entstandenen Kohlensäure. Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens ist von Herrn Dr. P. Mann im Laboratorium der hiesigen Bergakademie durch besondere Versuche festgestellt worden; eine zweite Versuchsreihe hat ergeben, dass der Inductionsfunkenstrom selbst bei beträchtlicher Funkenlänge das elektrisch glühende Platin nur ganz ungenügend zu ersetzen vermag.

Anordnung. Zur Vornahme sämmtlicher hier in Betracht kommenden Operationen, der Gasmessung sowohl, wie der Verbrennung und Titrirung, dient ein und dasselbe Gefäss, die in Fig. 82 abgebildete conische Flasche *A*, welcher nur während der Verbrennung die aus der Zeichnung ersichtliche verkehrte Stellung gegeben wird. Gleich den früher (S. 119) beschriebenen derartigen Messgefässen trägt diese Flasche im Halse eine kreisrunde Marke, bis zu welcher der sie für gewöhnlich, also auch nach erfolgter Füllung und während des Transportes, verschliessende, doppelt durchbohrte, mit Glasstabverschlüssen versehene Kautschukstopfen eingeschoben wird. Der durch die Marke begrenzte Flascheninhalt ist ein- für allemal durch Ausmessung oder Auswägung ermittelt und durch Einätzung auf die äussere Glaswandung verzeichnet worden. Er beträgt zumeist annähernd 2 l, kann aber, wenn es sich um die Untersuchung verhältnissmässig methanreicher Gasgemische handelt, auf die Hälfte vermindert werden.

Um die Flasche zum Verbrennungsapparate umzugestalten, vertauscht man ihren Verschlussstopfen unter Wasser mit dem die Elektrode *e* tragenden Kautschukstopfen *k*. Dieser besitzt eine zweite, mit kurzem Glasstabe verschlossene Durchbohrung,

welche dazu dient, mit Hilfe einer Pipette ein bekanntes, meist 10 ccm betragendes Volumen Wasser in die Flasche einzuführen, dessen Zweck es ist, während der Verbrennung des Gases dessen Berührung mit der organischen Substanz des Kautschuks zu ver-

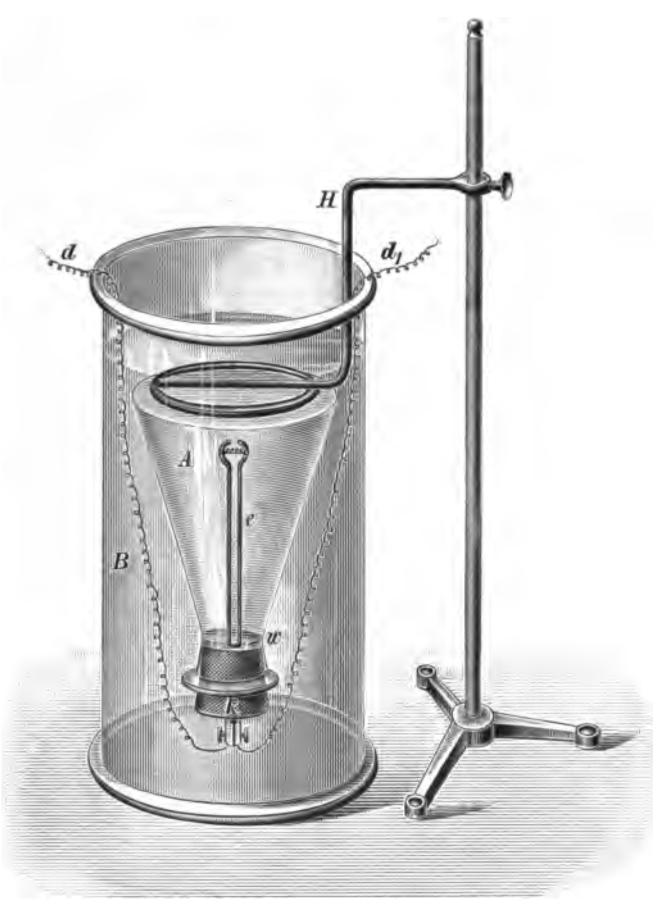


Fig. 82.

hindern, weil anderenfalls beträchtliche Fehler entstehen können. Es bildet dieses Wasser nach dem Umkehren der Flasche die absperrende Schicht *w*. Gleich dem Volumen desselben muss auch der Raum bekannt sein, den die Elektrode *e* beansprucht, denn das durch Beide verdrängte Gas ist vom Gasinhalte der Flasche *A* in Abzug zu bringen.

Damit sich die Flasche während der Operation der Gasverbrennung nicht erhitzen kann, senkt man sie in der aus der

Abbildung ersichtlichen Stellung in den mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Glas- oder Blechcylinder *B* ein und hindert sie durch den an einem Eisenstativ verschiebbaren, mit Ring versehenen Halter *H* am Aufsteigen. Bei Verwendung eines Blechgefässes kann die Stange des Stativs gleich an dessen Wandung befestigt werden. Die Drähte *d* und d_1, welche die Stromzuleitung vermitteln, müssen mindestens 1 mm dick und, da sie durch Wasser geführt werden, mit Guttapercha isolirt sein.

Die in Fig. 83 in halber Grösse abgebildete Elektrode *e* ist von Otto Brunck construirt worden. Sie ist aus Messing gefertigt[1]) und darf, weil alle organische Substanz ferngehalten werden soll, keinen Lackanstrich erhalten. Ihre beiden parallel laufenden Arme *a* und a_1 bilden oben den nicht geschlossenen Ring *b*; derselbe trägt die mit zwei Schrauben daran befestigte Platindrahtspirale *c* und schützt sie gleichzeitig vor Verletzung beim etwaigen Anstossen. In ihrem unteren Theile sind diese beiden Arme durch eine starke Zwischenlage von Kautschuk isolirt und ergänzen sich zu dem cylindrischen Ende *d*, welches gasdicht in die mittlere Durchbohrung des Verschlussstopfens der Verbrennungsflasche eingesetzt werden kann, so dass die Isolirschicht keinesfalls über das Sperrwasser *w* hinausragt. Die Isolirung setzt sich, später schwächer werdend, bis an's Ende fort; in die isolirten Arme sind von unten die Oeffnungen *e* und e_1 eingebohrt, welche zur Aufnahme der Leitungsdrähte dienen, die ihrerseits durch die Klemmschrauben *f* und f_1 festgehalten werden.

Fig. 83.

Die Spirale *c* wird aus 0,35 mm starkem Platindraht gewunden, die Länge des verwendeten Drahtes beträgt abzüglich der eingeklemmten Enden 7 cm. Um die Spirale zum hellen Glühen zu bringen, ohne dass Durchschmelzen derselben zu befürchten steht, bedarf es eines Stromes von 8 bis 9 Ampère, wie er durch zwei hintereinander geschaltete grosse Bunsen-Elemente oder durch zwei Accumulatorzellen erhalten wird.

[1]) Zu beziehen von Louis Jentzsch, Freiberg, Silbermannstrasse 1.

Handhabung. Man füllt die Flasche *A* mit destillirtem Wasser, transportirt sie in die Grube und lässt ihren Inhalt an der Stelle, an welcher die Gasprobe genommen werden soll, ausfliessen. Dann setzt man den zugehörigen, mit Glasstabverschlüssen versehenen Kautschukstopfen auf und bringt die Flasche in das meist über Tage befindliche Untersuchungslokal. Sollte, wie das häufig der Fall ist, zur Probenahme ein anderes Sammelgefäss, etwa der S. 24 beschriebene Sammelcylinder aus Zinkblech, gedient haben, so wird die Flasche durch Zuleitung des Gases aus diesem im Laboratorium gefüllt, dabei aber dafür Sorge getragen, dass das Ende des Zuleitungsschlauches im höchsten Punkte der mit Wasser gefüllten und über Wasser umgestürzten Flasche ausmündet, das Gas also in möglichst geringe Berührung mit der Sperrflüssigkeit kommt.

Die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllte Flasche wird nach Entfernung des zuletzt benutzten Stopfens über Wasser von Zimmertemperatur mit dem die Elektrode *e* tragenden Kautschukstopfen verschlossen, und nach Zugabe des Sperrwassers *w* und Anschliessung der Leitungsdrähte *d* und d_1 in verkehrter Stellung unter den Wasserspiegel des Gefässes *B* gesenkt, wobei man ihr durch den Halter *H* feste Stellung giebt. Man schliesst hierauf den Strom und versetzt dadurch die Platinspirale in helles Glühen, welches man längere Zeit, bis zu einer halben Stunde, andauern lässt, um die Verbrennung des Methans durch den stets in genügendem Ueberschuss vorhandenen Sauerstoff mit Sicherheit herbeizuführen. Sodann unterbricht man den Strom, vertauscht den die Elektroden tragenden Verschlussstopfen gegen den früheren und nimmt die Titrirung der entstandenen Kohlensäure in der S. 122 beschriebenen Weise vor, wobei das Einfliessenlassen des Barytwassers aus der Bürette in der Regel kein Lüften des Stopfenverschlusses nöthig macht. Das zur Untersuchung verwendete Gasvolumen muss auf den Normalzustand reducirt werden.

Anwendung:

Bestimmung des Methans in den Wetterströmen der Steinkohlenbergwerke und in anderen relativ methanarmen, nicht entflammbaren Gasgemischen. Verfahren, wie vorstehend beschrieben. Die Bestimmung setzt die Abwesenheit von schweren Kohlenwasserstoffen und von Kohlenoxyd voraus. Die selten fehlende Kohlensäure wird in einer

besonderen Gasprobe nach der Methode von W. Hesse (S. 122) titrimetrisch bestimmt und von der durch die Verbrennung des Methans entstandenen Kohlensäure in Abzug gebracht.

Beispiel:

Untersuchung einer dem Querschlage einer Steinkohlengrube entnommenen Wetterprobe.

Stand des Correctionsapparates (S. 29) 112,8 ccm.

A. Bestimmung der Kohlensäure.

Titer der Oxalsäure normal	1	ccm	= 1 ccm Kohlensäure,
Titer des Barytwassers empirisch	1	„	= 1,03 ccm Normal-Oxalsäure,
			= 1,03 „ Kohlensäure,
Inhalt der Absorptionsflasche	622	„	
angewendetes Barytwasser	10	„	
demnach:			
zur Untersuchung verwendetes Gas	612	„	
d. i. corrigirt	542	„	
10 ccm Barytwasser erfordern	10,3	„	Oxalsäure à 1 ccm Kohlensäure,
beim Rücktitriren verbraucht	8,5	„	„ „ 1 „ „
Differenz	1,8	„	„ = 0,33 Vol.-Proc. Kohlensäure.

B. Bestimmung des Methans.

Inhalt der Verbrennungsflasche		2000	ccm,	
davon ab:				
Sperrwasser	10 ccm,			
Inhalt der Elektrode	6 „			
nach der Verbrennung zugesetztes Barytwasser	20 „			
zusammen		36	„	
demnach:				
zur Untersuchung verwendetes Gas		1964	„	
d. i. corrigirt		1741	„	
20 ccm Barytwasser erfordern		20,6	„	Normal-Oxalsäure à 1 ccm Kohlensäure,
beim Rücktitriren verbraucht		4,3	„	„ „ 1 „ „
Differenz		16,3	„	„ = 0,93 Vol.-Proc. Kohlensäure,
hiervon ab unter A gefunden				0,33 Vol.-Proc. Kohlensäure,
verbleiben				0,60 Vol.-Proc. Methan.

Gefunden:

0,33 Vol.-Proc. Kohlensäure,
0,60 „ „ Methan.

d) H. Drehschmidt's Platincapillare.

Die Verbrennung des Methans unter Vermittelung elektrisch glühenden Platins gewährt der Explosionsmethode gegenüber den Vortheil, dass sie sich bei Methangehalten von jedem beliebigen Betrage in Anwendung bringen lässt, auch ohne dass sich ein Zusatz von Wasserstoff nöthig machte. Namentlich bei der Bestimmung kleiner Methanmengen in Grubenwettern hat sie sich bewährt, zumal gegenwärtig die meisten grösseren Steinkohlenwerke den dazu erforderlichen elektrischen Strom ihren Beleuchtungsanlagen entnehmen können, im Uebrigen aber die Verbrennung sich auch innerhalb grosser Gasvolumina selbstthätig vollzieht und weder einer Beihilfe noch der Ueberwachung bedarf.

Hat man dagegen keinen Strom zur stetigen Verfügung, ist man vielmehr genöthigt, den die Verbrennung vermittelnden Platindraht mit Hilfe einer galvanischen Batterie in's Glühen zu bringen, so verliert, selbst bei Anwendung einer Tauchbatterie, oder derjenigen von Cupronelementen[1]) die in Rede stehende Methode der Gasverbrennung ganz bedeutend an praktischem Werthe, denn von einer Vereinfachung des Hilfsapparates, gegenüber dem für die Explosionsmethode erforderlichen, kann dann kaum noch die Rede sein.

Deshalb muss es als ein wesentlicher und wichtiger Fortschritt bezeichnet werden, dass es H. Drehschmidt[2]) in Verfolgung eines bereits früher von M. H. Orsat[3]) ausgesprochenen Gedankens gelungen ist, die Verbrennung von mit Luft, ja selbst mit reinem Sauerstoff gemischtem Methan innerhalb eines von aussen mittelst Flamme erhitzten Capillarrohres aus Platin gefahr- und verlustlos herbeizuführen. Damit ist die zumeist umständliche und unbequeme Anwendung des elektrischen Stromes zu Zwecken der Gasanalyse überhaupt entbehrlich gemacht und dem Verbrennungsverfahren wirklich practische Gestaltung gegeben worden. Die Möglichkeit aber, dem Gase den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff nicht in Gestalt von Luft, sondern in reinem Zustande beizumischen, gewährt den weiteren

---

[1]) Zu beziehen von Umbreit & Matthes in Leipzig-Plagwitz, Ziegelstrasse 19.

[2]) H. Drehschmidt, Berichte d. deutsch. chem. Ges., 1888, Bd. 21, S. 3242.

[3]) M. H. Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz, Paris, 1877.

Vortheil, dass sie die bisherige weitgehende Verdünnung des Gases durch atmosphärischen Stickstoff ausschliesst und die Verwendung eines grösseren Gasvolumens, damit aber auch ein genaueres Arbeiten gestattet.

Der zur Verwendung kommende Sauerstoff braucht nicht absolut rein, insbesondere nicht stickstofffrei, zu sein; es genügt, ihn nach einer der üblichen Methoden, z. B. durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium, darzustellen und ihn nach sorgfältigem Waschen in einem Glasgasometer zur Aufbewahrung zu bringen.

Anordnung. Das von H. Drehschmidt angewendete Capillarrohr aus Platin besitzt 200 mm Länge, 2 mm Dicke, 0,7 mm lichte Weite und ist an beiden Enden mit angelötheten Schlauchstücken von Messing versehen. Der Hohlraum der

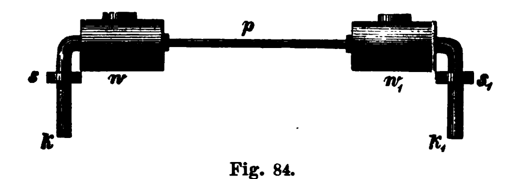


Fig. 84.

Capillare wird, um Explosionen zu verhüten, seiner ganzen Länge nach durch das Einschieben von drei bis vier dünnen Platindrähten ausgefüllt.

Die erwähnte beträchtliche Länge musste dem Platinrohr gegeben werden, weil anderenfalls seine Enden zu heiss wurden. Dies hat mich veranlasst, die Rohrenden mit Wasserkühlung zu versehen und diese kleine Abänderung hat sich bis jetzt recht gut bewährt. Das eigentliche Platinrohr p (Fig. 84), welches nicht durch Löthung hergestellt sein darf, sondern gebohrt oder gezogen werden muss, hat nun bei 2,5 bis 3 mm äusserem Durchmesser und 0,7 mm lichter Weite nur noch 100 mm Länge und ist ebenfalls mit mehreren dünnen Platindrähten ziemlich dicht, aber doch noch immer lose genug gefüllt, um einem durchpassirenden Gasstrom den Durchgang ohne merklichen Widerstand zu gestatten. An seine Enden sind die kupfernen Knierohre k und k_1 angelöthet, deren äusserer Durchmesser 5 mm beträgt und deren 1 bis 2 mm weite Bohrung im horizontalen Theile ebenfalls mit dünnem Platin- oder wohl auch Kupferdraht gefüllt ist. Dieselben sind umschlossen von den aus Kupfer- oder Messingblech hergestellten, oben tubulirten Hohlge-

fässen w und w_1, deren Länge 50 mm und deren Durchmesser 25 mm beträgt, und welche zur Aufnahme des Kühlwassers dienen. Um dem Rohre bei seiner Benutzung eine Stütze zu geben und es dadurch vor Verbiegung und sonstiger Beschädigung zu bewahren, kann man sich einer an einem Stativ verschiebbaren Gabelklammer bedienen, in deren Oesen es mittelst der angelötheten kleinen Scheiben s und s_1 aufsitzt. Die Erhitzung der Platincapillare bewirkt man mit Hilfe eines zweckmässig construirten, mit Luftregulirung und fächerförmigem Aufsatz versehenen Gasbrenners[1]).

Bevor man ein derartiges Rohr in Benutzung nehmen kann, muss man es auf Dichtheit prüfen. Das kann in der Weise geschehen, dass man das eine Ende desselben unter Einschaltung eines Quetschhahnes mit der Wasserluftpumpe, das andere mit einer in Quecksilber tauchenden Glasröhre verbindet. Man saugt hierauf das Quecksilber ein Stück in der Röhre empor und schliesst den Quetschhahn; der Quecksilberstand muss sich dann sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch nach vorgenommener Erhitzung der Platincapillare bis zum Glühen, dauernd auf der ursprünglichen Höhe erhalten.

Handhabung. Man bringt das von absorptiometrisch bestimmbaren Bestandtheilen und von Wasserstoff befreite Gas, in welchem nur noch Methan und Stickstoff, sowie die Restbestandtheile der zur Wasserstoffverbrennung erforderlich gewesenen Luft enthalten sein können, in die Gasbürette A (Fig. 85), setzt ihm ein ausreichendes Volumen Sauerstoff zu, verbindet durch Einschaltung der Platincapillare E die Bürette mit der mit Wasser gefüllten Gaspipette C, erhitzt die Capillare durch den Brenner F zum hellen Rothglühen und führt, indem man den einen Quetschhahn gänzlich öffnet, den anderen aber mit der rechten Hand regulirt, das Gas in mässig raschem Strome in die Pipette über und wieder in die Bürette zurück. Nach einmaliger, höchstens zweimaliger Wiederholung dieser Operation ist die Verbrennung beendet. Man überlässt das Platinrohr der Abkühlung, ermittelt die eingetretene Contraction und entfernt die entstandene Kohlensäure in die Kalipipette, worauf man die Messung wieder-

[1]) Bezugsquelle für Platinrohr und Brenner: Dr. Rob. Muencke, Berlin NW., Luisenstrasse 58.

holt. Durch Division der Gesammtcontraction mit 3 erhält man das Volumen des vorhanden gewesenen Methans.

Anwendung:

1. Bestimmung des Methans im natürlichen Brenngas (Naturgas) der Erdöldistricte, im Bläserglas der Steinkohlenbergwerke, im Sumpfgas, im Leuchtgas (Steinkohlengas, Cannelgas, Oelgas, Mischgas etc.), im Generatorgas u. a. m.

Man entfernt und bestimmt auf dem Wege der Absorption, soweit sie vorhanden sind, der Reihe nach Kohlensäure, schwere

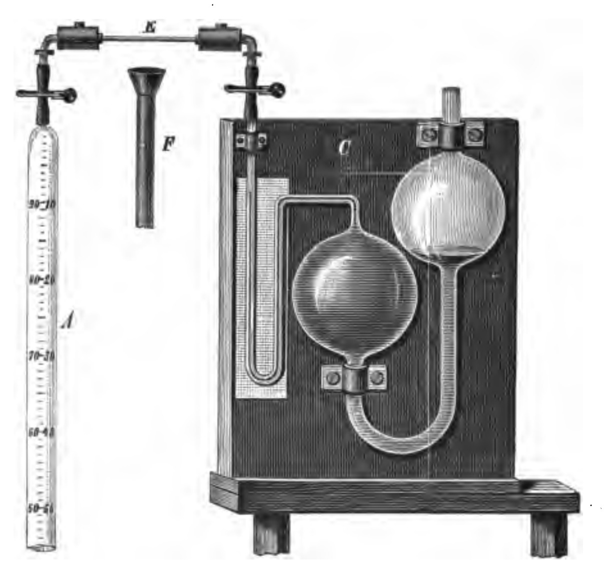


Fig. 85.

Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd (S. 119), bewirkt hierauf unter gänzlicher oder theilweiser Verwendung des verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasrestes die Verbrennung des vorhandenen Wasserstoffs bei Gegenwart von Palladiumasbest (S. 164), fügt dem nun verbliebenen Gase eine mehr als ausreichende Menge Sauerstoff zu und bestimmt seinen Methangehalt durch Verbrennung in der starkglühenden Platincapillare. Bei der Untersuchung sehr stickstoffreicher Gase empfiehlt es sich, zur Vermeidung unnützer Verdünnung auch die Verbrennung des Wasserstoffs unter Zusatz von Sauerstoff, statt von Luft, vorzunehmen.

Beispiel.

Untersuchung von Generatorgas.

Angewendetes Gasvolumen 99,7 ccm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge	93,8 ccm,	
Volumenabnahme	5,9 „	= 5,92 Vol.-Proc. Kohlensäure
nach Absorption mit rauchender Schwefelsäure und Beseitigung des Säuredampfes in der Kalipipette	93,7 ccm,	
Volumenabnahme	0,1 „	= 0,10 Vol.-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe,
nach Absorption mit alkalischer Pyrogallussäure	93,7 „	
Volumenabnahme	0,0 „	= 0,00 Vol.-Proc. Sauerstoff,
nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür	71,5 „	
Volumenabnahme	22,2 „	= 22,27 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.
Nichtabsorbirbarer Gasrest	71,5 „	

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Generatorgase pflegen, da sie sehr reich an Stickstoff sind, höchstens 10 Vol.-Proc. Wasserstoff und 5 Vol.-Proc. Methan zu enthalten, so dass also in dem bei *A* verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasreste im Maximum 10 ccm Wasserstoff und 5 ccm Methan enthalten sein können, die 5, beziehentlich 10, zusammen 15 ccm Sauerstoff erfordern würden. Im Hinblick auf den hohen Stickstoffgehalt des Gases empfiehlt es sich, den zur Verbrennung beider Gasbestandtheile erforderlichen Sauerstoff in reinem Zustande, und nicht in Gestalt von Luft, zuzusetzen, wodurch man nebenher den Vortheil erreicht, gleich den gesammten in der Bürette verbliebenen Gasrest erst zur Wasserstoff- und dann zur Methanbestimmung verwenden zu können.

Nichtabsorbirbarer Gasrest (*A*)	71,5 ccm,	
Gas und Sauerstoff	94,8 „	
hiernach Sauerstoff	23,3 „	
Gasvolumen nach der Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest	84,0 „	
Contraction (94,8 — 84,0 =)	10,8 „	
entsprechend:		
Wasserstoff (aus dem Gase)	7,2 „	= 7,22 Vol.-Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff	3,6 „	
Gasrest	84,0 „	

C. Bestimmung des Methans.

Da das verbliebene Gas eine zur Verbrennung seines Methangehaltes mehr als ausreichende Menge Sauerstoff enthält, so kann es ohne Weiteres der Verbrennung in der Platincapillare unterworfen werden.

Verbliebener Gasrest (*B*)	84,0 ccm,		
Gasvolumen nach der Verbrennung in der Platincapillare	78,2	„	
Contraction nach der Verbrennung (84,0 — 78,2 =)	5,8	„	
Nach Absorption mit Kalilauge	75,3	„	
Volumenabnahme	2,9	„	
Contraction nach der Verbrennung und Absorption der entstandenen Kohlensäure (84,0 — 75,3 =)	8,7	„	
entsprechend:			
Methan (aus dem Gase)	2,9	„	= 2,91 Vol.-Proc. Methan
Sauerstoff	5,8	„	

D. Bestimmung des Stickstoffs.

Nichtabsorbirbarer Gasrest (*A*)		71,5 ccm,		
darin enthalten:				
Wasserstoff	7,2 ccm,			
Methan	2,9 „			
zusammen		10,1	„	
verbleibt Rest		61,4	„	= 61,58 Vol.-Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	5,92	Vol.-Proc.,	
schwere Kohlenwasserstoffe	0,10	„	„
Kohlenoxyd	22,27	„	„
Wasserstoff	7,22	„	„
Methan	2,91	„	„
Stickstoff	61,58	„	„
	100,00	Vol.-Proc.	

2. Bestimmung des Stickoxyduls durch Verbrennung mit Wasserstoff. Führt man ein Gemenge von Stickoxydul und überschüssigem Wasserstoff durch ein glühendes Rohr, welches in diesem Falle nur mässig stark erhitzt zu sein braucht, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$N_2O = 2H = 2N + H_2O$$

das ist:

2 Vol. N_2O + 2 Vol. H = 2 Vol. N + 2 Vol. Wasserdampf, letzterer übergehend in 0 Vol. flüssiges Wasser.

Es liefern also:

4 Vol. Gas (2 Vol. N_2O + 2 Vol. H) = 2 Vol. N

und es beträgt die eintretende Contraction C

$$C = 4 - 2 = 2 \text{ Vol.}$$

Mithin ist der Betrag der beobachteten Contraction gleich dem Volumen des vorhanden gewesenen Stickoxyduls.

Man würde auf dieses Verhalten eine Methode der Bestimmung des Stickoxyduls in solchen Gasgemengen gründen können, welche ausser dem genannten Gase keine andern auf Wasserstoff chemisch einwirkenden Gasbestandtheile, wie z. B. Sauerstoff, Stickoxyd u. a., enthalten. In solchem Falle hätte man dem zu untersuchenden Gase mindestens sein gleiches Volumen reinen, luftfreien Wasserstoffs zuzusetzen, das Gemenge durch eine mässig stark erhitzte Platincapillare zu führen und die eingetretene Contraction zu ermitteln.

3. Bestimmung des Stickoxydes durch Verbrennung mit Wasserstoff. In gleicher Weise, wie beim Stickoxydul vorgeschlagen, lässt sich nach G. von Knorre und K. Arndt[1]) das Stickoxyd bestimmen, indem man es, mit überschüssigem Wasserstoff gemischt, durch eine zum hellen Rothglühen erhitzte Platincapillare leitet. Die Hindurchführung des Gases muss aber sehr langsam erfolgen, weil anderenfalls Ammoniakbildung eintreten und dadurch ein Fehler veranlasst werden kann. Die Reduction des Stickoxydes erfolgt nach der Gleichung:

$$NO + 2\,H = N + H_2O,$$

das ist:

2 Vol. NO + 2 Vol. H = 1 Vol. N + 2 Vol. Wasserdampf, letzterer übergehend in 0 Vol. flüssiges Wasser.

Es liefern also:

$$4 \text{ Vol. Gas } (2 \text{ Vol. } NO + 2 \text{ Vol. } H) = 1 \text{ Vol. } N$$

und es beträgt die eintretende Contraction C

$$C = 4 - 1 = 3 \text{ Vol.}$$

durch Multiplication derselben mit $^2/_3$ erhält man das Volumen des vorhanden gewesenen Stickoxydgases.

D. Verbrennung unter Vermittelung von erhitztem Kupferoxyd.

Die Bestimmung von brennbaren Gasen durch Ueberführung derselben in wägbare Verbindungen auf dem Wege der Verbrennung mittelst Luft und Kupferoxyd ist zu einer Zeit, wo

[1]) G. von Knorre u. K. Arndt, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1899, Bd. 32, S. 2136; 1900, Bd. 33, S. 32.

es an einfachen gasanalytischen Methoden noch mangelte, in ausgezeichneter Weise von R. Fresenius[1]) durchgeführt worden.

Auch heute noch kann diese Art der Gasverbrennung mit Vortheil Verwendung finden, wenigstens ihrem Princip nach, ja sie ist von unschätzbarem Werthe in solchen Fällen, wo es sich um die Ermittelung minimaler Gehalte an brennbarem Gas handelt. Mit bestem Erfolge habe ich mich derselben bedient, um den Methangehalt der Grubenwetter in titrimetrisch bestimmbare Kohlensäure überzuführen, und die so entstandene Untersuchungsmethode[2]) erfreut sich seit Jahren der allgemeinsten Anwendung in Schlagwetter-Laboratorien. Gleich dem Methan lässt sich aber auch jeder andere gasförmige Kohlenwasserstoff, sowie nicht minder Kohlenoxydgas durch Verbrennung mit Luft und Kupferoxyd in absorbirbare Kohlensäure überführen und als solche bestimmen.

Ein besonderer Vortheil der Methode besteht darin, dass die Verbrennung mit grosser Sicherheit verläuft, man sie deshalb auf unbeschränkt grosse Gasvolumina anwenden und dementsprechend unbeschränkt kleine Gehalte an brennbarem Gase mit ihrer Hilfe bestimmen kann. Die Einrichtung und Handhabung des hierbei benutzten, bis jetzt nur für die Methanbestimmung verwendeten, aber bei dieser auch durchaus erprobten Apparates ergiebt sich am besten aus der nachfolgenden Beschreibung einer Grubenwetter-Untersuchung.

Anordnung. Die Gasprobe befindet sich in dem Transportcylinder[3]) *A* (Fig. 86) und kann durch Wasserzufluss aus dem Wasserbehälter *B* daraus verdrängt und dem Verbrennungsapparate zugeführt werden. Das Gas tritt auf seinem Wege zunächst in die Absorptionsschlange *K*, welche anderer-

---

[1]) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1864, S. 339.

[2]) Cl. Winkler, die chemische Untersuchung der bei verschiedenen Steinkohlengruben Sachsens ausziehenden Wetterströme und ihre Ergebnisse. Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen, Freiberg 1882.

[3]) Eduard Hankus behauptet (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1897, S. 548), dass die an der inneren Wandung der Blechcylinder sich ablagernde organische Substanz einen Uebergang des Methans in Kohlensäure zur Folge habe und empfiehlt deshalb die durchgängige Anwendung von gläsernen Sammelgefässen. Hierorts ist eine derartige, übrigens mit dem chemischen Verhalten des Methans im Widerspruch stehende Erfahrung nicht gemacht worden, es haben sich im Gegentheil die S. 24 beschriebenen Sammelgefässe als sehr zweckmässig erwiesen.

seits durch ein T-Rohr mit der Luftleitung *L* oder mit einem Luftgasometer in Verbindung gesetzt werden kann. Dieselbe ist mit Kalilauge von 30° B. gefüllt und dient zur Rückhaltung jeder Spur von Kohlensäure. Von da ab passirt das Gas die mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Trockenflasche *S* und tritt aus dieser in das eine 25 cm lange Schicht gekörnten Kupferoxyds enthaltende Verbrennungsrohr *V* ein, welches



Fig. 86.

in einem mit Thonkacheln versehenen Eisengestell ruht und durch einen Vierbrenner mit gleichzeitiger Gas- und Luftregulirung zum Rothglühen erhitzt werden kann. Um den verwendeten Verbrennungsröhren möglichste Dauerhaftigkeit zu geben, versieht man sie mit einem festhaftenden, feuerfesten Ueberzug, indem man ein Gemenge von 3 Theilen feingemahlener Chamotte und 1 Theil rohem Thon mit käuflicher Wasserglaslösung, die man vorher mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt hatte, zum Schlicker anrührt und diesen mit Hilfe eines Pinsels auf den zu schützenden unteren Theil der Röhre aufträgt. Nach dem

Trocknen in gelinder Wärme giebt man einen zweiten und dann noch einen dritten Anstrich, worauf der Ueberzug die gewünschte Stärke zu haben pflegt. Derselbe bildet einen vorzüglichen Schutz für Verbrennungsröhren jeder Art, und wenn man diese mit der nöthigen Vorsicht anwärmt und abkühlt, ist es gar nicht selten, dass sie zwanzig und mehr Verbrennungen aushalten. Uebrigens bleibt es im vorliegenden Falle unbenommen, sich eines Verbrennungsrohres aus gezogenem Kupfer zu bedienen, welches unzerbrechlich ist, nur muss man ihm seiner grösseren Wärmeleitungsfähigkeit halber mindestens die doppelte Länge des gläsernen geben, weil sonst die Verschlussstopfen durch die Hitze leiden.

Nach Passirung des Verbrennungsrohres gelangt das Gas in die Absorptionsgefässe W und W_1, in denen die entstandene Kohlensäure zurückgehalten wird, und tritt endlich in den Aspirator M über, auf welchen ein Quecksilbermanometer durch Verschraubung dicht aufgesetzt ist und unter dessen Ausflussspitze der zur Messung des ausgeflossenen Wassers dienende Literkolben O gestellt wird.

Handhabung. Man nimmt die Gasprobe in der Grube, indem man die 10 l betragende Wasserfüllung des Blechcylinders A an geeigneter Stelle zum Ausfluss bringt, sodann beide Oeffnungen des Sammelgefässes durch Kautschukstopfen verschliesst und diese mit Bindfaden oder Draht festbindet. Im Laboratorium hat man dann diese Verschlussstopfen durch einfach durchbohrte Kautschukstopfen zu ersetzen, welche in ihrer Durchbohrung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mit Quetschhahnverschluss tragen. Man nimmt diesen Wechsel auf die Weise vor, dass man erst das eine, dann das andere Ende des Cylinders in Wasser taucht und unter dessen Spiegel den Vollstopfen durch den durchbohrten Stopfen ersetzt. Da das Sammelgefäss meist in grösserer Teufe, also bei erhöhtem atmosphärischem Druck, gefüllt worden war, so entweicht beim Oeffnen desselben ein Theil des Gases unter Aufpoltern durch das Wasser, ein Zeichen dafür, dass der Verschluss dicht gehalten hatte.

So vorgerichtet wird nun der Blechcylinder A in sein Stativ eingehangen, worauf man an den Quetschhahn p den Schlauch s_1 ansteckt, p_1 aber mit dem Abflussrohr des Gefässes B verbindet, nachdem man es mit Wasser gefüllt hatte. Die Quetschhähne p und p_1 können nun dauernd geöffnet und zu diesem

Zwecke über die Glasrohrverbindungen geschoben werden. Die Ableitung des Gases und die Regulirung des Gasstromes erfolgt einzig durch den Schraubenquetschhahn s_1.

Bevor man die Gasverbrennung vornehmen kann, muss, während die Kupferoxydfüllung des Verbrennungsrohrs V zum Glühen erhitzt wird, der ganze Apparat mit reiner, kohlensäurefreier Luft gefüllt und, wenn dies geschehen, jede der Vorlagen W und W_1 unter Zugabe von wenig Phenolphtalein mit 25 ccm annähernd normalem Barytwasser beschickt werden. Die hierzu erforderliche und ebenso die zur Nachoperation des „Auswaschens“ dienende Luft muss dem Freien entnommen werden, weil Laboratoriumsluft stets etwas Leuchtgas enthält, dessen Vorhandensein sich sofort durch Trübung des vorgelegten Barytwassers verrathen und die Richtigkeit des Ergebnisses beeinträchtigen würde. Man führt diese in einem Gasometer befindliche Luft durch den Hahn der Luftleitung L zu. Wenn hierauf die Vorlagen beschickt und wieder angesetzt worden sind, sperrt man L oder den regulirenden Schraubenquetschhahn s ab und schreitet zur Verbrennung.

Zunächst öffnet man, um den bei der späteren Messung obwaltenden Druck im Apparat herzustellen, den Quetschhahn s_1 vorsichtig eben soweit, dass die Flüssigkeit in den Kugeln der Vorlagen W und W_1 emporsteigt und wohl auch eine einzelne Gasblase zum Austritt gelangt. Dann setzt man den Aspirator M an und öffnet dessen Ausflusshahn etwas, bis sich ein mässiger Unterdruck am Manometer bemerkbar macht. Diesen Unterdruck erhält man während der ganzen Dauer der Verbrennung, gleichzeitig den Zufluss des der Verbrennung unterliegenden Gases durch den Quetschhahn s_1 so regelnd, dass etwa 200 Blasen in der Minute die Wasserflasche S passiren und der Literkolben sich halbstündlich einmal füllt. Das ausgeflossene Wasser giesst man, während der Aspiratorhahn vorübergehend geschlossen wird, in das Gefäss B, bringt den leeren Kolben sogleich an seinen Platz zurück und versäumt nicht, jede Literfüllung zu notiren.

Einmal in Gang gesetzt, bedarf der Versuch nur geringer Ueberwachung. Hier und da schüttelt man den Inhalt der Absorptionsgefässe einmal um und benutzt ausserdem die Zwischenzeit dazu, Barometer- und Thermometerstand zu beobachten, oder den Stand des Correctionsapparates abzulesen, sowie den

Titer des Barytwassers mit Hilfe von Normal-Oxalsäure festzustellen. Man arbeitet durchweg mit Schwimmer-Bürette, wie denn überhaupt alle Messungen mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden müssen.

Nach einiger Zeit beginnt das in dem Gefässe W enthaltene Barytwasser sich zu trüben und nach und nach sammelt sich darin ein deutlicher Niederschlag an, während der Inhalt von W' höchstens eine schwache Trübung annehmen soll. Nach der Menge des abgeschiedenen kohlensauren Bariums richtet sich das Volumen des zur Verbrennung zu verwendenden Gases; von den 10 l, welche der Cylinder A enthält, wird man gewöhnlich 3 bis 4, selten mehr als 6 l verbrauchen. Wenn der Versuch beendet werden soll, lässt man den Kolben O noch ein letztes Mal bis zur Marke voll laufen, schliesst dann den Hahn des Aspirators ab und setzt das Zuleiten des Gases noch solange fort, bis das Manometer Gleichgewichtszustand zeigt. Dann wird auch der Quetschhahn s_1 sogleich geschlossen und das Volumen des durch den Apparat gegangenen Gases entspricht nun genau dem Volumen des abgeflossenen Wassers.

Es folgt nun noch die Nachoperation des Auswaschens. Man öffnet den Hahn des Aspirators aufs Neue und saugt durch den Schraubenquetschhahn s solange Luft durch den Apparat, bis der in den Gefässen K und S noch verbliebene Gasrest verdrängt ist. Nach Abfluss von höchstens 2 l Wasser ist dies sicher geschehen, der Apparat aber gleich für eine zweite Verbrennung vorbereitet. Zuletzt titrirt man den Inhalt der Absorptionsgefässe W und W' mit Normal-Oxalsäure und erfährt aus der eingetretenen Verminderung des Wirkungswerthes des Barytwassers unmittelbar das Volumen der entstandenen Kohlensäure und das diesem gleiche Volumen des vorhanden gewesenen Methans in Cubikcentimetern.

Die Rechnung ist folgende:

Wenn

$n =$ dem Volumen des gefundenen Methans,

$m =$ dem Volumen des aspirirten Gases (ausgeflossenen Wassers) im corrigirten Zustande,

$n + m =$ dem Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases,

so beträgt der Methangehalt $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol.-Proc.

Anwendung:

Bestimmung des Methans in den ausziehenden Wetterströmen (Ausziehströmen) der Steinkohlenbergwerke und in anderen methanarmen Grubenwettern oder sonstigen Gasgemischen; Bestimmung sämmtlicher flüchtiger, zu Kohlensäure verbrennbarer Kohlenstoffverbindungen, wie sie sich in Gestalt von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, Leuchtgas, brenzlichen Producten, Benzindampf, Schwefelkohlenstoffdampf, Kohlenoxysulfid u. a. m. in untergeordneter Menge der Luft von Wohn- und Fabrikräumen, Heizungs-, Trocken-, Darr-, Extractionsanlagen u. dgl. beigesellen können.

Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung der geringsten Mengen flüchtiger, unter Bildung von Kohlensäure verbrennbarer Verbindungen.

Beispiel:

Untersuchung des ausziehenden Wetterstromes einer schlagwetterführenden Steinkohlengrube.

Barometerstand (B) 726 mm,
Thermometerstand (t) 23°,
Titer der Oxalsäure normal; 1 ccm = 1 ccm Kohlensäure,
1 „ = 1 „ Methan.
Titer des Barytwassers empirisch; 1 „ = 0,97 ccm Normal-Oxalsäure,
ausgeflossenes Wasser 4 l,
entsprechend:
angewendetem Gas, corrigirt (m) 3422 ccm,
angewendetes Barytwasser:
Vorlage 1 25,0 ccm,
„ 2 25,0 „
50,0 ccm = 48,5 ccm Normal-Oxalsäure.
Beim Rücktitriren verbrauchte Normal-Oxalsäure:
Vorlage 1 17,9 ccm,
„ 2 24,0 „
41,9 ccm = 41,9 ccm Normal-Oxalsäure,
Differenz (n) 6,6 ccm.

Gefunden:

$$\frac{100 \,.\, n}{n + m} = \frac{100 \,.\, 6{,}6}{6{,}6 + 3422} = 0{,}19 \text{ Vol.-Proc. Methan.}$$

Es ist selbstverständlich, dass sich je nach dem Zwecke, den man anstrebt, Abänderung des vorgeschriebenen Verfahrens nach der einen oder der anderen Richtung hin nöthig machen kann. So bleibt es z. B. unbenommen, die der Untersuchung

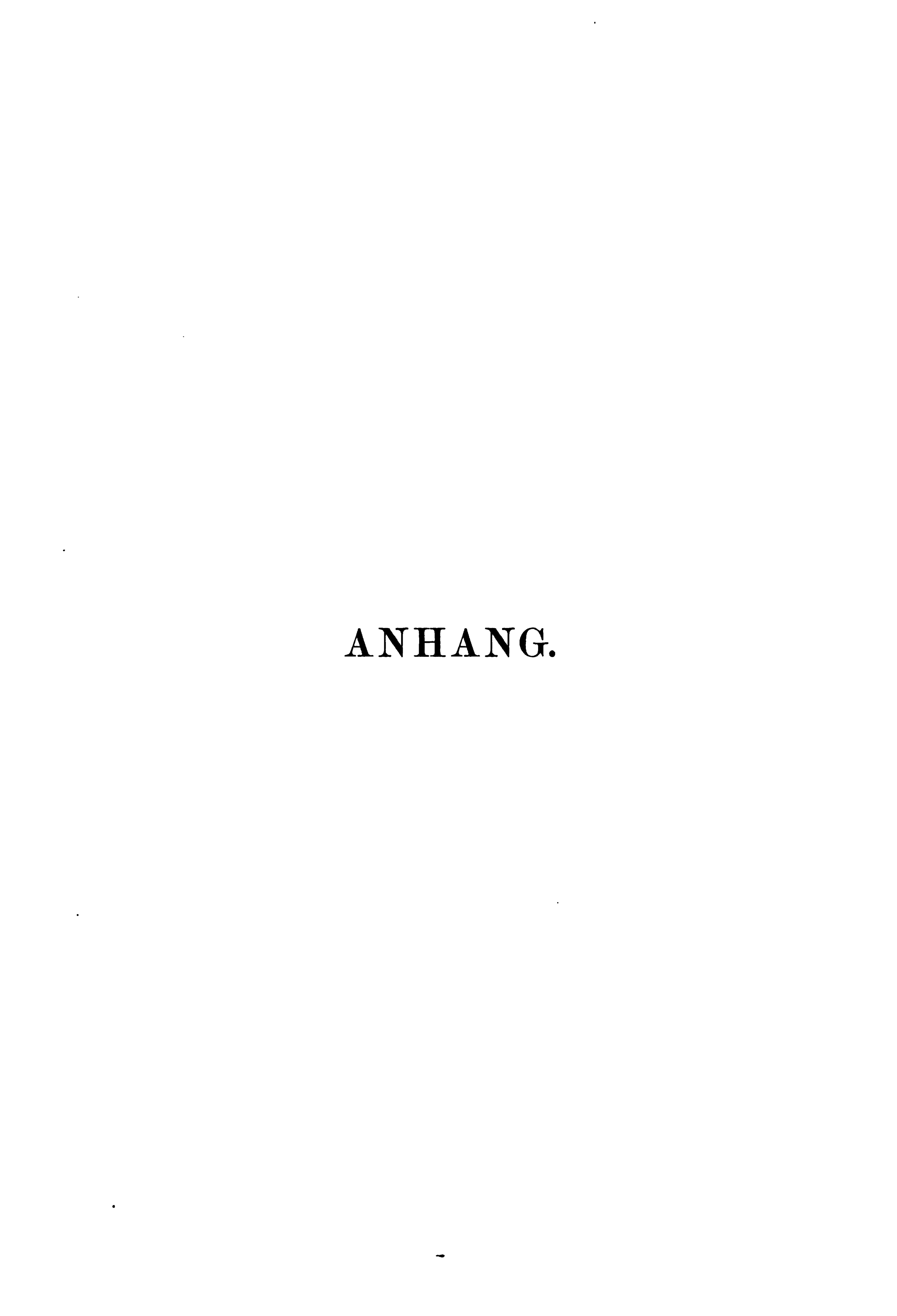
zu unterwerfenden Grubenwetter, wie es in Oesterreich geschieht[1]), vor der Verbrennung in einer Glasflasche zur Abmessung zu bringen oder aber in solchen Fällen, wo ein Transport der Gasprobe gar nicht nöthig ist, das gasförmige Untersuchungsobject vielmehr von der Entnahmestelle dem Verbrennungsapparate unmittelbar zugeführt werden kann, dessen Messung durch Einschaltung eines Gaszählers zu bewirken. Ferner wird man da, wo der zu ermittelnde Gasbestandtheil bei der Verbrennung nicht allein Kohlensäure, sondern auch noch andere auf das vorgelegte Barytwasser neutralisirend einwirkende Verbrennungsproducte liefert, auf deren Entfernung, also z. B. bei der Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffdampf auf die Einschaltung einer erhitzten Schicht von chromsaurem Blei zwischen Kupferoxyd und Barytwasser bedacht sein müssen. Gilt es endlich die Bestimmung gasförmiger Beimengungen, die nicht als einheitliche chemische Verbindungen, sondern als ein Gemenge mehrerer Verbindungen aufzufassen sind, die sämmtlich Kohlensäure als Verbrennungsproduct liefern, aus deren Betrage sie ihrer Gesammtheit nach ermittelt werden sollen, so muss man, um die für die Rechnung erforderliche Unterlage zu gewinnen, von der durchschnittlichen Zusammensetzung eines derartigen Gemenges ausgehen. Angenommen, es handele sich um die Bestimmung jener untergeordneten Mengen Leuchtgas, wie sie in der Luft von mit Gasleitung versehenen Räumen aufzutreten pflegen, so würde man zu berücksichtigen haben, dass 100 Vol. Leuchtgas im Durchschnitt an brennbaren Kohlenstoffverbindungen enthalten:

4 Vol.	Aethylen,	bei der Verbrennung liefernd	8 Vol.	Kohlensäure
1 „	Benzoldampf,	bei der „ „	6 „	„
8 „	Kohlenoxyd,	„ „ „ „	8 „	„
35 „	Methan,	„ „ „ „	35 „	„
48 Vol.			57 Vol.	

Somit würde je 1 ccm gefundener Kohlensäure 1,75 ccm Leuchtgas entsprechen.

---

[1]) Verhandlungen des Centralcomités der österreichischen Commission zur Ermittelung der zweckmässigsten Sicherheitsmassregeln gegen die Explosion schlagender Wetter in Bergwerken. Wien 1888 bis 1891, Heft 2, S. 94.



ANHANG.

1. Tabelle der Atomgewichte,

aufgestellt

von der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft

für das Jahr 1901.

Didaktische Atomgewichte.

$H = 1,00$ $(O = 15,88)$.

Aluminium	*Al*	26,9	Neon	*Ne*	19,9
Antimon	*Sb*	119,1	Nickel	*Ni*	58,3
Argon	*A*	39,6	Niobium	*Nb*	93,3
Arsen	*As*	74,4	Osmium	*Os*	189,6
Baryum	*Ba*	136,4	Palladium	*Pd*	105,2
Beryllium	*Be*	9,03	Phosphor	*P*	30,77
Blei	*Pb*	205,35	Platin	*Pt*	193,3
Bor	*B*	10,9	Praseodym	*Pr*	139,4
Brom	*Br*	79,36	Quecksilber	*Hg*	198,8
Cadmium	*Cd*	111,6	Rhodium	*Rh*	102,2
Caesium	*Cs*	132	Rubidium	*Rb*	84,76
Calcium	*Ca*	39,7	Ruthenium	*Ru*	100,9
Cerium	*Ce*	139	Samarium	*Sa*	148,9
Chlor	*Cl*	35,18	Sauerstoff	*O*	15,88
Chrom	*Cr*	51,7	Scandium	*Sc*	43,8
Eisen	*Fe*	55,6	Schwefel	*S*	31,83
Erbium	*Er*	164,8	Selen	*Se*	78,5
Fluor	*F*	18,9	Silber	*Ag*	107,12
Gadolinium	*Gd*	155	Silicium	*Si*	28,2
Gallium	*Ga*	69,5	Stickstoff	*N*	13,93
Germanium	*Ge*	71,5	Strontium	*Sr*	86,94
Gold	*Au*	195,7	Tantal	*Ta*	181,6
Helium	*He*	4	Tellur	*Te*	126
Indium	*In*	113,1	Thallium	*Tl*	202,6
Iridium	*Ir*	191,5	Thorium	*Th*	230,8
Jod	*J*	125,90	Thulium	*Tu*	170
Kalium	*K*	38,86	Titan	*Ti*	47,7
Kobalt	*Co*	58,56	Uran	*U*	237,7
Kohlenstoff	*C*	11,91	Vanadin	*V*	50,8
Krypton	*Kr*	81,2	Wasserstoff	*H*	1,00
Kupfer	*Cu*	63,1	Wismuth	*Bi*	206,9
Lanthan	*La*	137	Wolfram	*W*	182,6
Lithium	*Li*	6,98	Xenon	*X*	127
Magnesium	*Mg*	24,18	Ytterbium	*Yb*	172
Mangan	*Mn*	54,6	Yttrium	*Y*	88,3
Molybdän	*Mo*	95,3	Zink	*Zn*	64,9
Natrium	*Na*	22,88	Zinn	*Sn*	117,6
Neodym	*Nd*	142,5	Zirconium	*Zr*	90,0

2. Litergewichte der Gase.

Name des Gases.	Molekularformel.	1 l Gas wiegt im Normalzustande Gramm:
Acetylen	C_2H_2	1,16148
Aethan	C_2H_6	1,34058
Aethylen	C_2H_4	1,25103
Ammoniak	NH_3	0,76163
Arsenwasserstoff	AsH_3	3,48801
Benzol	C_6H_6	3,48563
Brom	Br_2	7,14259
Bromwasserstoff	HBr	3,61607
Butan	C_4H_{10}	2,59161
Butylen	C_4H_8	2,50355
Chlor	Cl_2	3,16742
Chlorkohlenoxyd	$COCl_2$	4,41799
Chlorwasserstoff	HCl	1,62848
Cyan	C_2N_2	2,32653
Fluor	F_2	1,70684
Fluorwasserstoff	HF	0,89820
Jodwasserstoff	HJ	5,71067
Kohlenoxyd	CO	1,25058
Kohlenoxysulfid	COS	2,68250
Kohlensäure	CO_2	1,96519
Luft, atmosphärische	—	1,29315
Methan	CH_4	0,71506
Nitrosylchlorid	$NOCl$	2,92563
Phosphorwasserstoff	PH_3	1,52058
Propan	C_3H_8	1,96727
Propylen	C_3H_6	1,87654
Sauerstoff	O_2	1,42923
Schwefelkohlenstoff	CS_2	3,40098
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,52147
Schweflige Säure	SO_2	2,86115
Selenwasserstoff	H_2Se	3,62099
Siliciumfluorid	SiF_4	4,68083
Stickstoff	N_2	1,25461
Stickstoffdioxyd	NO_2	2,05654
Stickstoffoxyd	NO	1,34192
Stickstoffoxydul	N_2O	1,96923
Stickstofftrioxyd	N_2O_3	3,38051 (?)
Tellurwasserstoff	H_2Te	5,68648
Wasserdampf	H_2O	0,80458
Wasserstoff	H_2	0,08955

3. Löslichkeit von Gasen im Wasser.

1 Vol. Wasser von 20° t absorbirt Volumina Gas, reducirt auf 0° t und 760 mm B:

Aethan	0,04724
Aethylen	0,14880
Ammoniak	654,00000
Chlor	2,15650
Chlorwasserstoff	445,00000
Kohlenoxyd	0,02319
Kohlensäure	0,90140
Luft, atmosphärische	0,01869
Methan	0,03308
Propylen	0,22050
Sauerstoff	0,03103
Schwefelwasserstoff	2,90530
Schweflige Säure	39,37400
Stickstoff	0,01542
Stickstoffoxyd	0,04706
Stickstoffoxydul	0,06700
Wasserstoff	0,01819

4. Titerflüssigkeiten für die technische Gasanalyse.

1 Vol. Gas bei 760 mm B, 0° t, trocken.		= 1. Vol. Normallösung, enthaltend im Liter:	
Ammoniak	NH_3	2,1897 g Schwefelsäure	H_2SO_4
„	„	2,5075 „ Kaliumhydroxyd	KOH
Chlor	Cl	4,4216 „ arsenige Säure in saurem kohlensaurem Natrium	As_2O_3
„	„	11,3353 „ Jod in Jodkalium	J
Chlorwasserstoff	HCl	4,8215 „ Silber in Salpetersäure	Ag
„	„	3,4028 „ sulfocyansaures Ammonium	NH_4CNS
„	„	2,5075 „ Kaliumhydroxyd	KOH
Kohlenoxyd	CO	14,0943 „ Bariumhydroxyd, krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$
„	„	5,6296 „ Oxalsäure, krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$
Kohlensäure	CO_2	14,0943 „ Bariumhydroxyd, krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$
„	„	5,6296 „ Oxalsäure krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$
Methan	CH_4	14,0943 „ Bariumhydroxyd, krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$
„	„	5,6296 „ Oxalsäure, krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$
Schweflige Säure	SO_2	5,6296 „ Kaliumhydroxyd	KOH
„ „	„	11,3353 „ Jod in Jodkalium	J
Stickoxyd	NO	4,2406 „ übermangansaures Kalium	$KMnO_4$
Stickstofftrioxyd	N_2O_3	5,6230 „ übermangansaures Kalium	$KMnO_4$

5. Volumenveränderung bei der Verbrennung von Gasen in Sauerstoff.

Name des Gases.	Molekularformel.	Bei der Verbrennung erfordern: brennbares Gas.	Bei der Verbrennung erfordern: Sauerstoff.	Bei der Verbrennung geben: Wasserdampf, sich condensirend.	Bei der Verbrennung geben: Kohlensäure.	Gasvolumen vor der Verbrennung.	Gasvolumen nach der Verbrennung.	Gasvolumen nach der Verbrennung und Absorption der Kohlensäure.	Contraction nach der Verbrennung.	Contraction: brennbares Gas = Contraction mal.	Contraction nach der Verbrennung und Absorption der Kohlensäure.	Contraction: brennbares Gas = Contraction mal.
		Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.		Vol.	
Acetylen . .	C_2H_2	2	5	2	4	7	4	0	3	$^2/_3$	7	$^2/_7$
Aethan . . .	C_2H_6	2	7	6	4	9	4	0	5	$^2/_5$	9	$^2/_9$
Aethylen . .	C_2H_4	2	6	4	4	8	4	0	4	$^1/_2$	8	$^1/_4$
Benzol . . .	C_6H_6	2	15	6	12	17	12	0	5	$^2/_5$	17	$^2/_{17}$
Butan	C_4H_{10}	2	13	10	8	15	8	0	7	$^2/_7$	15	$^2/_{15}$
Butylen . . .	C_4H_8	2	12	8	8	14	8	0	6	$^1/_3$	14	$^1/_7$
Kohlenoxyd .	CO	2	1	—	2	3	2	0	1	2	3	$^2/_3$
Methan . . .	CH_4	2	4	4	2	6	2	0	4	$^1/_2$	6	$^1/_3$
Propan . . .	C_3H_8	2	10	8	6	12	6	0	6	$^1/_3$	12	$^1/_6$
Propylen . .	C_3H_6	2	9	6	6	11	6	0	5	$^2/_5$	11	$^2/_{11}$
Wasserstoff .	H_2	2	1	2	—	3	0	—	3	$^2/_3$	—	—

6. Verbrennungswärme fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe

für 1 kg Substanz, ausgedrückt in Calorien, deren eine 1 kg Wasser von 0° auf 1° erwärmt.

1 kg Substanz	verbrennend zu		entwickelt Wärme C	Beobachter
Acetylen, C_2H_2	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + H_2O$	11945,0	Thomsen.
„	„ „ Wasserdampf	do.	11529,6	„
Aethan, C_2H_6	„ „ flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + 3\,H_2O$	12444,4	„
„	„ „ Wasserdampf	do.	11364,3	„
Aethylen, C_2H_4	„ „ flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + 2\,H_2O$	11957,1	„
„	„ „ Wasserdampf	do.	11185,9	„
Arsen	Arseniger Säure	As_2O_3	1030,5	„
Benzol, C_6H_6	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$6\,CO_2 + 3\,H_2O$	10330,7	„
„	„ „ Wasserdampf	do.	9915,3	„
Blei	Bleioxyd	PbO	243,0	„
Calcium	Calciumoxyd	CaO	3284,0	„
Eisen	Eisenoxydul	FeO	1352,6	Favre und Silbermann.
„	Eisenoxyduloxyd	Fe_3O_4	1582,0	„ „ „
„	Eisenoxyd	Fe_2O_3	2028,0	„ „ „
Kalium	Kaliumoxyd	K_2O	1745,0	Woods.
Kohlenoxyd	Kohlensäure	CO_2	2441,7	Thomsen.
Kohlenstoff	„	do.	7770,1	Favre und Silbermann.
„ , Graphit	„	do.	7796,6	„ „ „
„ , Diamant	„	do.	7859,0	Berthelot und Petit.
„ , Holzkohle	Kohlenoxyd	CO	2473,0	Favre und Silbermann.
„ „	Kohlensäure	CO_2	8080,0	„ „ „
„ Koks	„	do.	7019,4	Mahler.
Kupfer	Kupferoxydul	Cu_2O	321,3	Thomsen.
„	Kupferoxyd	CuO	593,6	Joule.
Magnesium	Magnesiumoxyd	MgO	6077,5	Thomsen.
Mangan	Manganoxydul	MnO	1724,0	—
„	Mangandioxyd	MnO_2	2113,0	—

Noch 6. Verbrennungswärme fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe etc.

1 kg Substanz	Verbrennend zu		Entwickelt Wärme C	Beobachter
Methan, CH_4	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$CO_2 + 2\,H_2O$	13345,6	Thomsen.
„	„ „ Wasserdampf	do.	11995,6	„
Natrium	Natriumoxyd	Na_2O	3293,0	Woods.
Phosphor	Phosphorsäure	P_2O_5	5964,5	Thomsen.
Propan, C_3H_8	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$3\,CO_2 + 4\,H_2O$	12125,0	„
„	„ „ Wasserdampf	do.	11136,3	„
Propylen, C_3H_6	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$3\,CO_2 + 3\,H_2O$	11790,4	„
„	„ „ Wasserdampf	do.	11019,0	„
Quecksilber	Quecksilberoxydul	Hg_2O	105,5	„
„	Quecksilberoxyd	HgO	153,3	„
Schwefel, rhomb.	Schwefliger Säure	SO_2	2221,3	„
„ monoklin.	„ „	do.	2241,4	„
Schwefelkohlenstoff	Schwefliger Säure und Kohlensäure	$2\,SO_2 + CO_2$	3400,0	Favre und Silbermann.
Schwefelwasserstoff	Schwefliger Säure und flüss. Wasser	$SO_2 + H_2O$	2741,0	„ „ „
„	„ „ „ Wasserdampf	do.	2457,0	„ „ „
Silber	Silberoxyd	Ag_2O	27,3	Thomsen.
Silicium	Kieselsäure	SiO_2	7830,0	—
Stickstoff	Stickstoffoxydul	N_2O	— 654,3	Thomsen.
„	Stickstoffoxyd	NO	— 1541,1	„
„	Stickstoffdioxyd	NO_2	— 143,2	„
Stickstoffoxyd	„	NO_2	652,3	„
Stickstoffoxydul	Stickstoffoxyd	NO	— 564,3	„
Wasserstoff	Flüssigem Wasser	H_2O	34180,0	„
„	Wasserdampf	do.	28780,0	„
Wismuth	Wismuthoxyd	Bi_2O_3	95,5	Woods.
Zink	Zinkoxyd	ZnO	1314,3	Thomsen.
Zinn	Zinnoxydul	SnO	573,6	Andrews.
„	Zinnoxyd	SnO_2	1147,0	—

7. Tabelle zur Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand[1]).

Nach Professor Dr. **Leo Liebermann** in Budapest.

(Mit Genehmigung des Herrn Verfassers zum Abdruck gebracht.)

Anleitung zum Gebrauch der Tabelle.

Das Volumen eines Gases sei bei 742 mm Barometerstand 18° Temperatur und in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande zu 26,2 ccm gefunden worden. Um dasselbe auf den Normalzustand (S. 27) zu reduciren, verfährt man, wie folgt:

1. Man sucht den Temperaturgrad 18 (Columne 1 und 4) auf und bringt die für denselben verzeichnete Tension des Wasserdampfes (Werth *f*, S. 28) = 15,3 mm von dem beobachteten Barometerstande = 742,0 mm in Abzug:

$$742{,}0 - 15{,}3 = 726{,}7 \text{ mm.}$$

2. Man ermittelt hierauf zunächst das Volumen, welches 1 Vol. des Gases beim Druck von 726,7 mm haben würde, indem man der Reihe nach die Zahlen 7, 2, 6, 7 in Columne 2 aufsucht und die mit denselben in die gleiche Horizontalreihe fallenden, in Columne 3 verzeichneten Zahlenwerthe unter gleichzeitiger Multiplikation mit 100, beziehungsweise 10, 1, 0,1 untereinandersetzt, worauf man ihre Addition vornimmt. Also:

7	0,0086408 .	100	= 0,86408
2	0,0024688 .	10	= 0,024688
6	0,0074064 .	1	= 0,0074064
7	0,0086408 .	0,1	= 0,00086408
			0,89703848

3. Das corrigirte Volumen eines Cubikcentimeters multiplicirt man endlich mit der Anzahl der ursprünglich gefundenen Cubikcentimeter des Gases, also im vorliegenden Falle mit 26,2:

$$0{,}89703848 \;.\; 26{,}2 = \mathbf{23{,}502} \text{ ccm.}$$

---

[1]) Zur ständigen Benutzung in Laboratorien eignen sich sehr gut die von G. Lunge in Form von Wandtafeln herausgegebenen Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen u. s. w., Braunschweig 1897.

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0° t und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius f
0	1	0,0013157	
0	2	0,0026315	
0	3	0,0039473	
0	4	0,0052631	
0	5	0,0065789	0° = 4,5
0	6	0,0078946	
0	7	0,0092104	
0	8	0,0105262	
0	9	0,0118420	
1	1	0,0013109	
1	2	0,0026219	
1	3	0,0039328	
1	4	0,0052438	
1	5	0,0065548	1° = 4,9
1	6	0,0078657	
1	7	0,0091767	
1	8	0,0104876	
1	9	0,0117986	
2	1	0,0013061	
2	2	0,0026123	
2	3	0,0039184	
2	4	0,0052246	
2	5	0,0065307	2° = 5,2
2	6	0,0078369	
2	7	0,0091430	
2	8	0,0104492	
2	9	0,0117553	
3	1	0,0013013	
3	2	0,0026026	
3	3	0,0039039	
3	4	0,0052053	
3	5	0,0065066	3° = 5,6
3	6	0,0078079	
3	7	0,0091093	
3	8	0,0104106	
3	9	0,0117119	

Temperatur ^{0} C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0^0 t und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius f
4	1	0,0012965	
4	2	0,0025930	
4	3	0,0038895	
4	4	0,0051860	
4	5	0,0064825	$4^0 = 6,0$
4	6	0,0077790	
4	7	0,0090755	
4	8	0,0103720	
4	9	0,0116685	
5	1	0,0012916	
5	2	0,0025833	
5	3	0,0038750	
5	4	0,0051667	
5	5	0,0064584	$5^0 = 6,5$
5	6	0,0077501	
5	7	0,0090418	
5	8	0,0103335	
5	9	0,0116252	
6	1	0,0012868	
6	2	0,0025737	
6	3	0,0038606	
6	4	0,0051474	
6	5	0,0064343	$6^0 = 6,9$
6	6	0,0077212	
6	7	0,0090080	
6	8	0,0102949	
6	9	0,0115818	
7	1	0,0012828	
7	2	0,0025656	
7	3	0,0038484	
7	4	0,0051312	
7	5	0,0064140	$7^0 = 7,4$
7	6	0,0076968	
7	7	0,0089796	
7	8	0,0102624	
7	9	0,0115452	

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0° t und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius *f*
8	1	0,0012783	
8	2	0,0025566	
8	3	0,0038349	
8	4	0,0051132	
8	5	0,0063915	8° = 8,0
8	6	0,0076698	
8	7	0,0089481	
8	8	0,0102264	
8	9	0,0115047	
9	1	0,0012737	
9	2	0,0025474	
9	3	0,0038211	
9	4	0,0050948	
9	5	0,0063685	9° = 8,5
9	6	0,0076422	
9	7	0,0089159	
9	8	0,0101896	
9	9	0,0114633	
10	1	0,0012692	
10	2	0,0025384	
10	3	0,0038076	
10	4	0,0050768	
10	5	0,0063460	10° = 9,1
10	6	0,0076152	
10	7	0,0088844	
10	8	0,0101536	
10	9	0,0114228	
11	1	0,0012648	
11	2	0,0025296	
11	3	0,0037944	
11	4	0,0050592	
11	5	0,0063240	11° = 9,7
11	6	0,0075888	
11	7	0,0088536	
11	8	0,0101184	
11	9	0,0113832	

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0° *t* und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius *f*
12	1	0,0012603	
12	2	0,0025206	
12	3	0,0037809	
12	4	0,0050412	
12	5	0,0063015	12° = 10,4
12	6	0,0075618	
12	7	0,0088221	
12	8	0,0100824	
12	9	0,0113427	
13	1	0,0012559	
13	2	0,0025118	
13	3	0,0037677	
13	4	0,0050236	
13	5	0,0062795	13° = 11,1
13	6	0,0075354	
13	7	0,0087913	
13	8	0,0100472	
13	9	0,0113031	
14	1	0,0012516	
14	2	0,0025032	
14	3	0,0037548	
14	4	0,0050064	
14	5	0,0062580	14° = 11,9
14	6	0,0075096	
14	7	0,0087612	
14	8	0,0100128	
14	9	0,0112644	
15	1	0,0012472	
15	2	0,0024944	
15	3	0,0037416	
15	4	0,0049888	
15	5	0,0062360	15° = 12,7
15	6	0,0074832	
15	7	0,0087304	
15	8	0,0099776	
15	9	0,0112248	

Temperatur ^{0} C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0^0 t und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius f
16	1	0,0012429	
16	2	0,0024858	
16	3	0,0037287	
16	4	0,0049716	
16	5	0,0062145	$16^0 = 13,5$
16	6	0,0074574	
16	7	0,0087003	
16	8	0,0099432	
16	9	0,0111861	
17	1	0,0012386	
17	2	0,0024772	
17	3	0,0037158	
17	4	0,0049544	
17	5	0,0061930	$17^0 = 14,4$
17	6	0,0074316	
17	7	0,0086702	
17	8	0,0099088	
17	9	0,0111474	
18	1	0,0012344	
18	2	0,0024688	
18	3	0,0037032	
18	4	0,0049376	
18	5	0,0061720	$18^0 = 15,3$
18	6	0,0074064	
18	7	0,0086408	
18	8	0,0098752	
18	9	0,0111096	
19	1	0,0012301	
19	2	0,0024602	
19	3	0,0036903	
19	4	0,0049204	
19	5	0,0061505	$19^0 = 16,3$
19	6	0,0073806	
19	7	0,0086107	
19	8	0,0098408	
19	9	0,0110709	

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0° t und 76 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius f
20	1	0,0012259	
20	2	0,0024518	
20	3	0,0036777	
20	4	0,0049036	
20	5	0,0061295	20° = 17,4
20	6	0,0073554	
20	7	0,0085813	
20	8	0,0098122	
20	9	0,0110331	
21	1	0,0012218	
21	2	0,0024436	
21	3	0,0036654	
21	4	0,0048872	
21	5	0,0061090	21° = 18,5
21	6	0,0073308	
21	7	0,0085526	
21	8	0,0097744	
21	9	0,0109962	
22	1	0,0012176	
22	2	0,0024352	
22	3	0,0036528	
22	4	0,0048704	
22	5	0,0060880	22° = 19,6
22	6	0,0073056	
22	7	0,0085232	
22	8	0,0097408	
22	9	0,0109584	
23	1	0,0012135	
23	2	0,0024270	
23	3	0,0036405	
23	4	0,0048540	
23	5	0,0060675	23° = 20,9
23	6	0,0072810	
23	7	0,0084945	
23	8	0,0097080	
23	9	0,0109215	

Temperatur ⁰ C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0^0 *t* und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius *f*
24	1	0,0012094	
24	2	0,0024188	
24	3	0,0036282	
24	4	0,0048376	
24	5	0,0060470	$24^0 = 22,2$
24	6	0,0072564	
24	7	0,0084658	
24	8	0,0096752	
24	9	0,0108846	
25	1	0,0012054	
25	2	0,0024108	
25	3	0,0036162	
25	4	0,0048216	
25	5	0,0060270	$25^0 = 23,5$
25	6	0,0072324	
25	7	0,0084378	
25	8	0,0096432	
25	9	0,0108486	
26	1	0,0012013	
26	2	0,0024026	
26	3	0,0036039	
26	4	0,0048052	
26	5	0,0060065	$26^0 = 25,0$
26	6	0,0072078	
26	7	0,0084091	
26	8	0,0096104	
26	9	0,0108117	
27	1	0,0011973	
27	2	0,0023946	
27	3	0,0035919	
27	4	0,0047892	
27	5	0,0059865	$27^0 = 26,5$
27	6	0,0071838	
27	7	0,0083811	
27	8	0,0095784	
27	9	0,0107757	

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber	Volumen bei 0° t und 760 mm Quecksilberdruck	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius f
28	1	0,0011933	
28	2	0,0023866	
28	3	0,0035799	
28	4	0,0047732	
28	5	0,0059665	28° = 28,1
28	6	0,0071598	
28	7	0,0083531	
28	8	0,0095464	
28	9	0,0107397	
29	1	0,0011894	
29	2	0,0023788	
29	3	0,0035682	
29	4	0,0047576	
29	5	0,0059470	29° = 29,8
29	6	0,0071364	
29	7	0,0083258	
29	8	0,0095152	
29	9	0,0107046	
30	1	0,0011855	
30	2	0,0023710	
30	3	0,0035565	
30	4	0,0047420	
30	5	0,0059275	30° = 31,6
30	6	0,0071130	
30	7	0,0082985	
30	8	0,0094840	
30	9	0,0106695	



Register.

Ableselineal nach Rey 44.
Ablesung 35.
Ablesungsfehler 35.
Absorption, Best. der Gase durch 2. 4. 73.
Absorptionscylinder nach Drehschmidt 136.
Absorptionsflasche von bekanntem Inhalt nach Hesse 52. 119.
Absorptionsgefässe nach Volhard 135.
Absorptionsmittel für Gase 73.
— — Kohlenoxyd 84.
— — Kohlensäure 73.
— — Sauerstoff 77.
— — schwere Kohlenwasserstoffe 74.
— — Stickstoff 77.
Absorptionspipette nach Hempel, einfache 110.
— — — — für feste und flüssige Reagentien 112.
— — — — — rauchende Schwefelsäure 75. 112.
— — — zusammengesetzte 113.
— — — — für feste und flüssige Reagentien 114.
Absorptionsrahmen nach Ost-Wislicenus 68. 150.
Absorptionsschlange nach Winkler 134.
Absperren der Gase 3. 34.
Acetylen, Best. durch Verbrennung 168.
— — gasvolumetrische 118.
— — gewichtsanalytische 146.
Acetylengas s. Rohacetylen.
Ados 104.
Aethan 177.
Aethylen, Best. durch Verbrennung 168.
— — gasvolumetrische 118.
— Trennung von anderen schweren Kohlenwasserstoffen 75.
— — — Butylen 76.
Ammoniak, Best., gasvolumetrische 117.
— — titrimetrische 139.
Ammoniaksodafabriken, Gase 139.
Analyse, gasometrische 1.
— gasvolumetrische 1.
Aneroïdbarometer 29.
Apparat, minimetrischer nach Lunge und Zeckendorf 130.
— zur Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase nach Schilling 56.
— — — — Kohlensäure in armen Gasgemengen 105.
— — — des Sauerstoffs nach Lindemann 106.
— — — — specifischen Gewichts der Gase 58.
— — — einzelner in minimaler Menge auftretender Gasbestandtheile 134.
— — Gasuntersuchung nach Bunte 95.
— — — — Hempel 107.
— — — — Hesse 119.
— — — — Honigmann 94.
— — — — Orsat 100.
— — — — Reich 124.
— — — — Winkler 88.
— — Gasverbrennung nach Coquillion 173.
— — — — Drehschmidt 185.
— — — — Hempel 154.

Apparat zur Gasverbrennung nach Winkler 164. 175. 179. 191.
— — Reduction der Gasvolumina 29. 42.
— — selbstthätigen Absaugung der Gasproben nach Bonny 21.
— — Untersuchung der flüssigen Kohlensäure nach Lange 91.
— — — methanhaltiger Grubenwetter nach Winkler 179. 191.
Apparate mit gesonderter Mess- und Absorptionsvorrichtung 99.
— — vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung 87.
— zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen 65.
Arbeitslokal 62.
Arbeitstisch 62.
Aspiratoren 12.
Athmungsluft, Best. der Kohlensäure 106. 122. 132.
— — des Sauerstoffs 107.
Atomgewichte 200.
Aufbewahrungsgefässe für Gasproben 22.
— — Sperrwasser 63.
Ausstattung des Arbeitslokals 62.
Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase 55.
Auswaschen mit Luft 195.
Azotometer 40.

Barometer 29.
Barometerstand, normaler 27.
Beimengungen, feste und flüssige, Best. 65.
Benzindampf, Best. 197.
Benzol, Absorptionsmittel für 74.
— Best., gasvolumetrische 118.
— — gewichtsanalytische 71.
— Trennung von anderen schweren Kohlenwasserstoffen 75.
Beschlag für Verbrennungsröhren 193.
Bessemerprocess, Gase, Best. des Sauerstoffs 107.
Best. der Gase, directe, gasvolumetrische 2. 33. 73.
— — — durch Verbrennung 2. 4. 151.
Best. der Gase, gewichtsanalytische 4. 54. 146.
— — — minimetrische 130.
— — — titrimetrische 4. 51. 119.
— der Temperatur 29.
— des atmosphärischen Druckes 29.
— — specifischen Gewichts der Gase 55.
— fester und flüssiger Beimengungen 65.
Bläsergas 177. 188.
Bleikammergase, Best. des Sauerstoffs 107.
— — — Stickoxyds 142.
— — — Stickstofftrioxyds 129. 141.
Brandwetter, Best. des Kohlenoxyds 171.
Brenngas, natürliches, Best. des Methans 177. 188.
Bromwasser als Absorptionsmittel 76.
Brunnenluft, Best. der Kohlensäure 106.
Butylen, Best., gasvolumetrische 118.
— Trennung von Aethylen 76.

Calciumcarbid, Zersetzung 42.
Cannelgas s. Leuchtgas.
Capillarrohr zur Verbindung 114.
— — Verbrennung 166. 185.
Carburometer nach Coquillion 174.
Chlor, Best., gasvolumetrische 118.
— — titrimetrische 123. 143.
— — — neben Chlorwasserstoff 123. 143.
— flüssiges, Untersuchung 93.
Chlorentwickler, Gase, Best. des Chlors 123.
— — — — Chlorwasserstoffs 123.
Chlorgas, Best. der Kohlensäure 93.
Chlorkalkkammern, Luft der, Best. des Chlors 123.
Chlorwasserstoff, Best. als Gesammtsäure 145.
— — gasvolumetrische 118.
— — minimetrische 133.
— — titrimetrische 123. 143.
— — — neben Chlor 123. 143.
Chromchlorür als Absorptionsmittel 77.

Contraction bei der Gasverbrennung 151.
Controle der Feuerungsanlagen 104.
Correction 26.
— ungefähre 32.
Cyan, Best., titrimetrische 140.
Cyanwasserstoff, Best., titrimetrische 123. 140.

Dampfstrahl-Aspirator 13.
Deacons Process, Gase, Best. des Chlors 123.
— — — — — Chlorwasserstoffs 123.
Densimetrische Methode der Gasanalyse 60.
Dissociation 11.
Doppelaspirator nach Muencke 18.
Dreiweghahn nach Greiner und Friedrichs 37.
— — nach Winkler 36.
Druck, atmosphärischer, Best. 29.
— Einfluss auf das Volumen der Gase 26.
Durchschnittsprobe 6.
Dynamitgase 72.

Einrichtung des Arbeitslokals 62.
Einstellungslineal nach Rey 44.
Eisencarbonyl, Best. 72.
Eisenoxydul, weinsaures, als Absorptionsmittel 77.
Elektrode zur Methanverbrennung nach Brunck 182.
Entnahmestelle für Gasproben 6. 145.
Eudiometrie 154.
Expansion der Gase 26.
Experimentirgasmesser 46.
Explosion, Verbrennung der Gase durch 154.
Explosionspipette nach Hempel 156.

Feste und flüssige Beimengungen, Best. 65.
Feuchtigkeit, Einfluss auf das Volumen der Gase 26.
Feuerungsanlagen, Controle 104.
Filtration der Gase 67.
Flammofengase, Best. der Kohlensäure 104.
Flammofengase, Best. des Kohlenoxyds 104.
— — — Sauerstoffs 104.
— — — Stickstoffs 104.
Flasche von bekanntem Inhalt 52. 119.
Fluorsilicium, Best. als Gesammtsäure 145.
Fluorwasserstoff, Best. als Gesammtsäure 145.

Gasabsorption 2. 4. 73.
Gasanalyse, exacte 155.
— technische 3.
Gasbestimmung, directe, gasvolumetrische 2. 33. 73.
— durch Titrirung 4. 51. 119.
— — Verbrennung 2. 151.
— — Wägung 4. 146.
Gasbürette nach Bunte 95.
— — Hempel 108.
— — Honigmann 94.
— — Winkler 88.
— — — abgeänderte 110.
Gasbüretten, Messung in 33.
— Reinigung der 35.
Gase, Absperren der 3. 34.
— Best. des specifischen Gewichts 55.
— — durch Absorption 73.
— — — Verbrennung 2. 4. 151.
— — gasvolumetrische 2. 33. 73.
— — gewichtsanalytische 4. 54. 146.
— — minimetrische 130.
— — titrimetrische 51. 119.
— Filtration 67.
— Litergewichte 201.
— Löslichkeit 202.
— Messen 1. 3. 26.
— Trocknen 69.
— Volumenänderung bei der Verbrennung 151. 204.
Gaslaterne nach Hempel 105.
Gasmesser 45.
Gasmessung 1. 3. 26.
Gasometrie 1.
Gaspipette nach Hempel 110.
Gasprobe, verjüngte 18.
Gasproben, Entnahmestelle 6. 145.
— Wegnahme 5.

Gasuhr 45.
— Aichung 51.
— mit arbiträrer Theilung 50.
— — selbstthätiger Absperrung 50.
Gasverbrennung 2. 4. 151.
— durch Explosion 154.
— fractionirte 165.
— in der Platincapillare 185.
— mit Luft und Kupferoxyd 191.
— — — — Palladium 164. 172.
— — — — Platin 172.
— — Sauerstoff 185.
Gasvolumeter nach Lunge 42.
Gasvolumina, Reduction auf den Normalzustand 1. 27. 207.
— Umrechnung vom Normalzustand auf andere Druck- und Temperaturverhältnisse 28.
Gaswage nach Lux 58.
Gaszähler 45.
Gay-Lussac-Thurm, Gase, Bestimmung des Stickstofftrioxydes 129.
Generatorgas, Bestimmung von Aethylen 118.
— — — Benzol 118.
— — — Kohlenoxyd 99. 118.
— — — Kohlensäure 99. 117. 118.
— — — Methan 162. 177. 188.
— — — Sauerstoff 99. 118.
— — — Stickstoff 99. 118.
— — — Theer 70.
— — — Wasserstoff 162. 169.
— Untersuchung 189.
Gesammtacidität 145.
Gesammtsäure, Bestimmung, gasvolumetrische 105.
— — minimetrische 133.
— — titrimetrische 124. 127.
Gesammtschwefelgehalt des Leuchtgases 148.
Gewichtsbestimmung der Gase 4. 54. 146.
Glasfabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
— — — — schwefligen Säure 124.
Glashahnbürette 110. 120.
Glycerin als Sperrflüssigkeit 3. 34.
Gräberluft, Best. der Kohlensäure 106. 122. 132.
— — des Sauerstoffs 107.
Grisoumeter nach Coquillion 173.
Grubenwetter, Best. der Kohlensäure 106. 122. 132.
— — des Kohlenoxyds 171.
— — — Methans 164. 175. 183. 197.
Grundluft, Best. der Kohlensäure 106. 122. 132.
— — des Sauerstoffs 107.

Heberbarometer 29.
Heizgas, Best. des Wasserstoffs 169.
— Untersuchung 170.
Heizung des Arbeitslokals 62.
Hochofengas, Best. der Kohlensäure 90. 99. 104. 117. 118.
— — des Kohlenoxyds 99. 104. 118. 171.
— — — Sauerstoffs 99. 104. 118.
— — — Stickstoffs 99. 104. 118.
Hopfen-Schwefeldörren, Gase, Best. der Gesammtsäure 133.
Hüttenrauch, Best. der Gesammtsäure 133.
— — — Schwefelsäure 150.
— — — schwefligen Säure 150.

Kaliumhydroxyd als Absorptionsmittel 73.
Kalkofengase, Best. der Kohlensäure 90. 95. 99. 117. 118.
— — des Sauerstoffs 118.
— — — Stickstoffs 118.
Kathetometer 29. 35.
Kautschukpumpe 12.
— als Messapparat 54. 130.
Kellerluft, Best. der Kohlensäure 106. 122. 132.
Kohlenoxyd, Absorptionsmittel für 84.
— Best. durch Verbrennung 168. 171.
— — gasvolumetrische 99. 104. 118.
— Nachweisung 86.
Kohlensäure, Absorptionsmittel für 73.
— Best., gasvolumetrische 90. 95. 99. 104. 106. 117. 118.
— — im Chlorgase 93.
— — minimetrische 132.

Kohlensäure, Best., titrimetrische 122.
— flüssige, Untersuchung 91.
Kohlenstaub, Best. 67.
Kohlenstoffverbindungen, flüchtige, Best. geringer Mengen 197.
Kohlenwasserstoffe, dampfförmige, Best. 70.
— schwere, Absorptionsmittel für 74.
— — Best. gasvolumetrische 118.
— — Trennung 75.
Kokereigas, Best. von Ammoniak 139.
— — — Methan 162.
— — — Wasserstoff 162. 169.
Kupfer und Ammoniak als Absorptionsmittel 83. 112.
Kupferchlorür als Absorptionsmittel 84.
Kupferoxyd zur Gasverbrennung 191.

Leitung für Gasgemische 64.
Leuchtgas, Best. von Acetylen 146.
— — — Aethylen 118.
— — — Ammoniak 139.
— — — Benzol 118.
— — — Cyan 114.
— — — Cyanwasserstoff 114.
— — — dampfförmigen Kohlenwasserstoffen 70.
— — — Gesammtschwefelgehalt 148.
— — — Kohlenoxyd 118.
— — — Kohlensäure 118. 122.
— — — Methan 162. 177.
— — — Sauerstoff 118.
— — — Schwefelkohlenstoff 146.
— — — Schwefelwasserstoff 146.
— — — Stickstoff 163.
— — — Theer 70.
— — — Wasserstoff 162. 169.
— Untersuchung 162.
Litergewichte der Gase 201.
Löslichkeit der Gase 202.
Lösungen, gasnormale 4. 51. 203.
Luft, atmosphärische, Best. der Kohlensäure 90. 95. 99. 106. 117. 122. 132.
— — — des Sauerstoffs 91. 99. 107. 117. 171.
— Entfernung aus Leitungsröhren 5.
— leuchtgasfreie, zur Gasverbrennung 195.
Luftgütemessung 154.
Luftpumpe 14.

Manometer für Aspiratoren 20.
Mauerluft, Best. der Kohlensäure 122. 132.
Meniskus 35.
Mercaptan 70.
Messapparate, Prüfung auf Richtigkeit 33.
Messen der Gase 1. 3. 26.
Messgefässe 3.
Messung in Gasbüretten 33.
— — Gasuhren 45.
Methan, Best. durch Verbrennung 164. 175. 177. 183. 188. 197.
— — gasvolumetrische 119.
— — neben Stickstoff 162. 169. 177. 188.
— — — Wasserstoff 162. 169. 177. 188.
— Verbrennung 153.
Methoden zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen 65.
Mischgas s. Leuchtgas.
Multiplications- und Reductions-Instrument nach Lunge 32.

Naphtalin 68.
Naturgas, Best. des Methans 177. 188.
— Untersuchung 177.
Nickelcarbonyl 72.
Nitroglycerin, Best. 72.
Nitrometer nach Lunge 36.
Niveauflasche 34.
Niveauröhre 34.
Normalbarometerstand 27.
Normallösung 51. 203.
Normaltemperatur 27.
Normalzustand der Gase 1. 27.

Oel als Sperrflüssigkeit 3. 34.
Oelgas s. Leuchtgas.
Olefine 74.

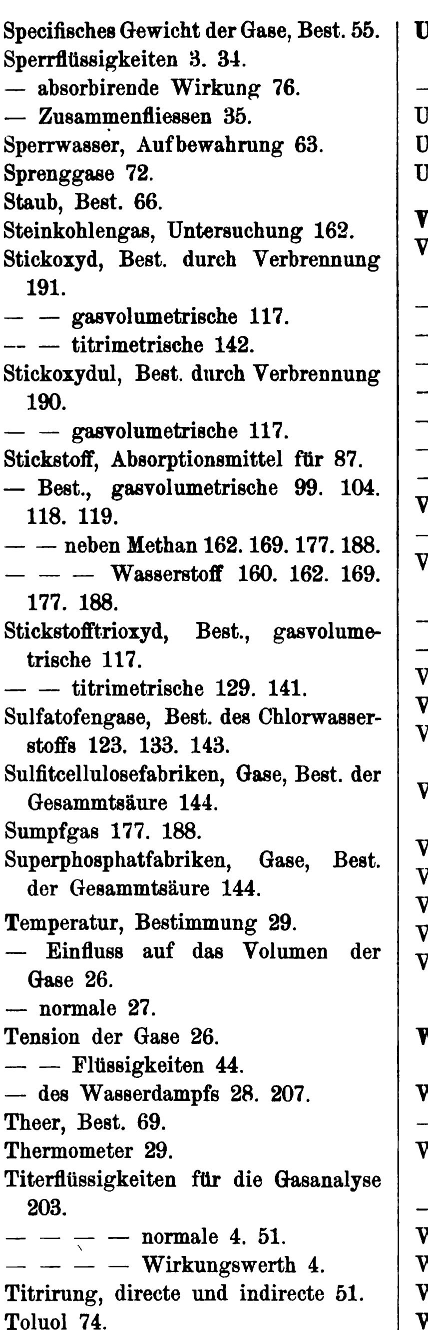
Palladium zur Gasverbrennung 164. 172.
Palladiumasbest 166.
Petroleum als Sperrflüssigkeit 34.

Phenylsenöl 147.
Phosphor als Absorptionsmittel 78. 112.
Phosphorwasserstoff, Best., gewichtsanalytische 149.
Platin zur Gasverbrennung 166.
Platinasbest 146. 166.
Platincapillare zur Gasverbrennung nach Drehschmidt 185.
Probenahme 5.
Propan 177.
Propylen, Best., gasvolumetrische 118.
Prüfung der Messapparate auf Richtigkeit 33.
Pyrogallussäure als Absorptionsmittel 81.

Quecksilber als Sperrflüssigkeit 156.
— Best. 69.

Rauch 67.
Rauchdichte 68.
Rauchgase, Best. der Gesammtsäure 133.
— — — Kohlensäure 90. 99. 104. 117. 118.
— — — schwefligen Säure 124.
— — des Chlorwasserstoffs 143.
— — — Kohlenoxyds 104. 118. 171.
— — — Russgehaltes 68.
— — — Sauerstoffs 104. 118.
— — — Stickstoffs 104. 118.
— Wärmeverlust durch 104.
Reduction der Gasvolumina 1. 27. 207.
Reductionsapparat 29. 42.
Reinigung der Gasbüretten 35.
Röstgase, Best. der Gesammtsäure 105. 124. 127. 133. 144.
— — — schwefligen Säure 124. 126. 133.
— — des Chlorwasserstoffs 123. 128. 133. 143.
— — — Schwefelsäureanhydrids 127.
Rohacetylen, Best. des Acetylens 118.
— — — Ammoniaks 139.
— — — Phosphorwasserstoffs 149.
— — — Sauerstoffs 118.
— — — Schwefelwasserstoffs 149.
Russ, Best. 68. 150.
Rücktitriren 53.

Salpetrige Säure s. Stickstofftrioxyd.
Salzlösung als Sperrflüssigkeit 3. 34.
Salzsäurecondensatoren, Best. des Chlorwasserstoffs 123. 133. 143.
Salzsäurefabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
— — — des Chlorwasserstoffs 133.
Sammelgefässe für Gasproben 22.
Saturationsgase, Best. der Kohlensäure 90. 95.
Sauerstoff, Absorptionsmittel für 77.
— Best. durch Verbrennung 171.
— — gasvolumetrische 91. 99. 104. 107. 117. 118.
— zur Gasverbrennung 151. 185.
Sauerstoff-, Stickstoff-Verhältniss, Best. 107.
Saugapparat, selbstthätiger nach Bonny 21.
Sauger 16.
Saugflasche 17.
Saugrohre 5.
Saug- und Druckpumpe aus Kautschuk 12.
Saugvorrichtungen 12.
Schlagwetter s. Grubenwetter.
Schwefelkohlenstoff, Best. 69. 146.
Schwefelsäure, Best. in Röstgasen 69.
— Nachweisung in Waldluft 150.
— rauchende, als Absorptionsmittel 74.
Schwefelsäureanhydrid, Best. in Röstgasen 127.
Schwefelsäurefabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
Schwefelverbindungen im Leuchtgase 70. 147.
Schwefelwasserstoff, Best., gasvolumetrische 118.
— — gewichtsanalytische 146. 149.
Schweflige Säure, Best., gasvolumetrische 118.
— — — minimetrische 133.
— — — titrimetrische 124. 126.
— — Nachweisung in Waldluft 150.
Schwere Kohlenwasserstoffe, Absorptionsmittel für 74.
Senföl 70. 147.
Spannkraft der Gase 26.



Specifisches Gewicht der Gase, Best. 55.
Sperrflüssigkeiten 3. 34.
— absorbirende Wirkung 76.
— Zusammenfliessen 35.
Sperrwasser, Aufbewahrung 63.
Sprenggase 72.
Staub, Best. 66.
Steinkohlengas, Untersuchung 162.
Stickoxyd, Best. durch Verbrennung 191.
— — gasvolumetrische 117.
— — titrimetrische 142.
Stickoxydul, Best. durch Verbrennung 190.
— — gasvolumetrische 117.
Stickstoff, Absorptionsmittel für 87.
— Best., gasvolumetrische 99. 104. 118. 119.
— — neben Methan 162. 169. 177. 188.
— — — Wasserstoff 160. 162. 169. 177. 188.
Stickstofftrioxyd, Best., gasvolumetrische 117.
— — titrimetrische 129. 141.
Sulfatofengase, Best. des Chlorwasserstoffs 123. 133. 143.
Sulfitcellulosefabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
Sumpfgas 177. 188.
Superphosphatfabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.

Temperatur, Bestimmung 29.
— Einfluss auf das Volumen der Gase 26.
— normale 27.
Tension der Gase 26.
— — Flüssigkeiten 44.
— des Wasserdampfs 28. 207.
Theer, Best. 69.
Thermometer 29.
Titerflüssigkeiten für die Gasanalyse 203.
— — — — normale 4. 51.
— — — — Wirkungswerth 4.
Titrirung, directe und indirecte 51.
Toluol 74.
Transportgefässe für Gasproben 22.
Trocknen der Gase 69.

Ultramarinfabriken, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
— — — — schwefligen Säure 124.
Umrechnung der Gasvolumina 28.
Universalapparat 102.
Ureometer nach Lunge 39.

Verbindungscapillare 114.
Verbrennung der Gase, Allgemeines 2. 4. 151.
— — — durch Explosion 154.
— — — fractionirte 165.
— — — in der Platincapillare 185.
— — — mit Luft- und Kupferoxyd 191.
— — — — — — — Palladium 164. 172.
— — — — — — — Platin 172.
— — — — Sauerstoff 185.
Verbrennungscapillare aus Glas 166.
— — Platin 185.
Verbrennungsgase, Best. der Kohlensäure 99. 106.
— — des Sauerstoffs 99.
— — — Stickstoffs 99.
Verbrennungsmethoden 154.
Verbrennungspipette 167.
Verbrennungsröhren, Beschlagen der 193.
Verbrennungsspirale aus Platin 175. 182.
Verbrennungswärme der Stoffe 205.
Verfahren, gasanalytisches 2.
Verpuffungsmethoden 154.
Versuchslappen 150.
Volumenveränderung bei der Verbrennung von Gasen 151. 204.

Waldluft, hüttenrauchverdächtige 68. 150.
Wasser als Sperrflüssigkeit 3. 34. 63.
— Bestimmung 69.
Wassergas, Best. des Wasserstoffs 160. 169.
— Untersuchung 161.
Wasserkühlung für Saugrohre 9.
Wasserluftpumpe 14.
Wassermantel für Gasbüretten 33.
Wasserstoff, Best. durch Verbrennung 160. 169.
— — gasvolumetrische 119.

Wasserstoff, Best. neben Methan 162. 169. 177. 188.
— — — Stickstoff 160. 162. 169. 177. 186.
— Verbrennung 152.
Wasserstoffpipette nach Hempel 158.
Wasserstrahlpumpe 15.
Wegnahme der Gasproben 5.
Weldon's Process, Gase, Best. des Sauerstoffs 107.
Wetter, schlagende s. Grubenwetter.
Wetterstrom, Untersuchung 183. 197.
Wirkungswerth der Titerflüssigkeiten 4.

Zehnkugelröhre nach Lunge 135.
Zehntel-Normallösung 51.
Ziegeleien, Gase, Best. der Gesammtsäure 144.
Zimmerluft, Best. der Kohlensäure 122. 132.
— — des Kohlenoxyds 171.
Zusammenfliessen der Sperrflüssigkeiten 35.

Druck von Friedrich Stollberg in Merseburg

